

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

---

As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.



POWERED BY **Dialog****New 5-amino-1-pyridyl-pyrazole derivs - useful as herbicides****Patent Assignee: BAYER AG****Inventors: GEHRING R; SANTEL H J; SCHALLNER O; SCHMIDT R R; STETTER J****Patent Family**

Patent Number	Kind	Date	Application Number	Kind	Date	Week	Type
DE 3520330	A	19861211	DE 3520330	A	19850607	198651	B
EP 207285	A	19870107	EP 85107125	A	19850526	198701	
AU 8658404	A	19861211				198704	
JP 61282376	A	19861212	JP 86130409	A	19860606	198704	
DK 8602667	A	19861208				198709	
BR 8602640	A	19870203				198711	
HU 41765	T	19870528				198725	
DD 247372	A	19870708				198747	
ES 8801244	A	19880301	ES 555817	A	19860606	198816	
ZA 8604236	A	19880427	ZA 864236	A	19860606	198821	
ES 8801816	A	19880501	ES 87557541	A	19870514	198824	
ES 8801817	A	19880501	ES 87557545	A	19870514	198824	
ES 8801818	A	19880501	ES 87557546	A	19870514	198824	
ES 8801913	A	19880516	ES 87557542	A	19870514	198826	
ES 8801914	A	19880516	ES 87557544	A	19870514	198826	
ES 8802041	A	19880601	ES 87557543	A	19870514	198828	
US 4772312	A	19880920	US 86866638	A	19860522	198840	
ES 8802511	A	19881016	ES 87557547	A	19870514	198849	

**Priority Applications (Number Kind Date): DE 3520330 A ( 19850607)****Cited Patents: 3. journal ref.; DE 3129429; EP 151867 ; EP 34945 ; GB 2136427; GB 893755****Patent Details**

Patent	Kind	Language	Page	Main IPC	Filing Notes
DE 3520330	A		120		
EP 207285	A	G			
Designated States (Regional): AT BE CH DE FR GB IT LI NL SE					

**Abstract:****DE 3520330 A**

(A)5-Amino-1-pyridyl-pyrazoles of formula (I) are new; where R<sub>1</sub> = H or 1-12C alkyl; R<sub>2</sub> = H, NO<sub>2</sub>, NO, halogen or COR<sub>5</sub>; R<sub>3</sub> = H, CXR<sub>6</sub> or S(O)<sub>n</sub>R<sub>7</sub>; R<sub>4</sub> = H, alkyl, CXR<sub>6</sub> or S(O)<sub>n</sub>R<sub>7</sub>, or R<sub>4</sub> may be a cation when R<sub>3</sub> = SO<sub>2</sub>R<sub>7</sub>; R<sub>5</sub> = H, OH, alkyl, alkenyl, alkynyl, haloalkyl, alkoxyalkyl, alkylthioalkyl,



opt. substd. cycloalkyl or aryl, alkoxy, alkylthio, opt.substd. aryloxy or arylthio, mono- or dialkylamino or opt.substd. arylamino; R6 is as defined for R5 but not OH; X = O or S; n = 0-2; R7 = alkyl, haloalkyl or opt. substd. aryl; Py = substd. C-bonded pyridyl.

USE/ADVANTAGE - (I) are herbicides, e.g. with higher activity and better selectivity than 4-cyano-5-propionamido-2 (2,3,4-trichlorophenyl)-pyrazole (DE 3226513) in pre- and post-emergence tests. (III) also have herbicidal activity. (120pp Dwg.No.0/0)

US 4772312 A

New 5-amino-1-pyridyl-pyrazoles have formula (I) where R2 is H, NO2, NO, halogen or -COR5 (where R5 is H, OH, alkyl, alkenyl, alkynyl, alkoxyalkyl, alkylthioalkyl, alkoxy, alkylthio, (di)alkylamino, haloalkyl, opt. substd. cycloalkyl, opt. substd. phenyl, phenoxy, phenylthio or phenylamino); R3 is H or -CXR6 (where X is O or S; R6 is as defined for R5) or is -S(O)n-R7 (where n is 0, 1 or 2 and R7 is alkyl, halogenoalkyl or opt. substd. phenyl); R4 is H, -C(:X)-R6, or -S(O)n-R7, or is alkyl or, if R3 is -SO2R7, is also 1 equiv. of an alkali, alkaline earth or transition metal cation bonded in salt form, or is opt. substd. ammonium; Py is opt. substd. 2-, 3- or 4-pyridyl.

5-Amino -1-(3,5-dichloropyrid-2-yl) -4-nitropyrazole is typical. Cpds. (I) are prepd. by reaction of pyridylhydrazines of formula Py-NH-NH2 with an acrylonitrile deriv. of formula (A)CH:C(R2)(CN) (where A is Hal, OH, alkoxy or dialkylamino) to give a pyridylhydrazine deriv. of formula Py-NH-NH-CH:C(R2)(CN) which is then cyclised.

USE - As herbicides. (27pp)

Derwent World Patents Index

© 2001 Derwent Information Ltd. All rights reserved.

Dialog® File Number 351 Accession Number 4829546



①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

①2 Off nl gungsschrift  
①1 DE 3520330 A1

⑤1 Int. Cl. 4:  
C07D 401/04  
A 01 N 43/56

②1 Aktenzeichen: P 35 20 330.7  
②2 Anmeldetag: 7. 6. 85  
④3 Offenlegungstag: 11. 12. 86

Behördeneigentum

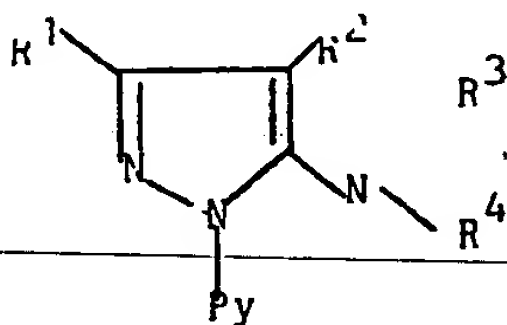
DE 3520330 A1

⑦1 Anmelder:  
Bayer AG, 5090 Leverkusen, DE

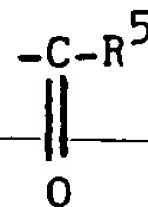
⑦2 Erfinder:  
Schallner, Otto, Dr., 4019 Monheim, DE; Gehring,  
Reinhold, Dr.; Stetter, Jörg, Dr., 5600 Wuppertal,  
DE; Santel, Hans-Joachim, Dr., 5000 Köln, DE;  
Schmidt, Robert R., Dr., 5060 Bergisch Gladbach, DE

⑤4 5-Amino-1-pyridyl-pyrazole

Die Erfindung betrifft neue 5-Amino-1-pyridyl-pyrazole  
der Formel (I),

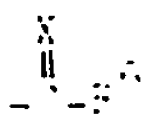


substituiertes Cycloalkyl, für gegebenenfalls substituiertes  
Aryl, für Alkoxy, Alkylthio, für gegebenenfalls substituiertes  
Aryloxy, für gegebenenfalls substituiertes Arylthio, für Alky-  
lamino, Dialkylamino oder für gegebenenfalls substituiertes  
Arylamino steht,  
R<sup>3</sup> für Wasserstoff, für einen Rest



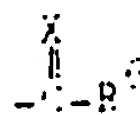
DE 3520330 A1

in welcher  
R<sup>1</sup> für Wasserstoff oder für Alkyl mit 1 bis 12 Kohlenstoff-  
atomen steht,  
R<sup>2</sup> für Wasserstoff, Nitro, Nitroso, Halogen oder für einen  
Rest



steht, wobei  
R<sup>5</sup> für Wasserstoff, Hydroxy, Alkyl, Alkenyl, Alkynyl, Halo-

oder für einen Rest -S(O)<sub>n</sub>-R<sup>7</sup>, steht  
R<sup>4</sup> für Wasserstoff, für Alkyl, für einen Rest



oder für einen Rest -S(O)<sub>n</sub>-R<sup>7</sup>, steht, und für den Fall, daß R<sup>3</sup>  
für einen -SO<sub>2</sub>-R<sup>7</sup>-Rest steht auch für ein salzartig gebunde-  
nes anorganisches oder organisches Kation steht,  
R<sup>6</sup> für Wasserstoff, Alkyl, Alkenyl, Alkynyl, Halogenalkyl,  
Alkoxyalkyl, Alkylthioalkyl, für gegebenenfalls substituier-  
tes Cycloalkyl, für gegebenenfalls substituiertes Aryl, für

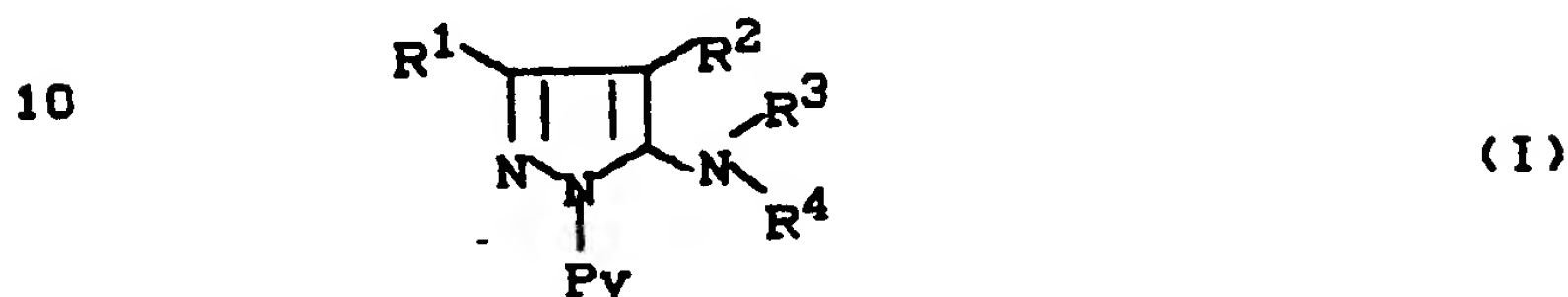
für gegebenenfalls substituiertes Arylthio, für Alkylamino,  
Dialkylamino oder für gegebenenfalls substituiertes Aryla-  
mino steht,  
X für Sauerstoff oder Schwefel steht,  
n für eine Zahl 0, 1 oder 2 steht,  
R<sup>7</sup> für Alkyl, Halogenalkyl oder für gegebenenfalls ...



5

Patentansprüche

1. 5-Amino-1-pyridyl-pyrazole der Formel (I),



in welcher

15

R<sup>1</sup> für Wasserstoff oder für Alkyl mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen steht,

20

R<sup>2</sup> für Wasserstoff, Nitro, Nitroso, Halogen oder für einen Rest  $\text{-C-R}^5$  steht, wobei

$$\begin{array}{c} \parallel \\ \text{O} \end{array}$$

25

R<sup>5</sup> für Wasserstoff, Hydroxy, Alkyl, Alkenyl, Alkinyl, Halogenalkyl, Alkoxyalkyl, Alkylthioalkyl, für gegebenenfalls substituiertes Cycloalkyl, für gegebenenfalls substituiertes Aryl, für Alkoxy, Alkylthio, für gegebenenfalls substituiertes Aryloxy, für gegebenenfalls substituiertes Arylthio, für Alkylamino, Dialkylamino oder für gegebenenfalls substituiertes Arylamino steht,

30

35

R<sup>3</sup> für Wasserstoff, für ein n Rest  $\text{-C-R}^6$  der für einen Rest  $\text{-S(O)}_n\text{-R}^7$  steht,

$$\begin{array}{c} \text{X} \\ \parallel \end{array}$$

5

X  
||

R<sup>4</sup> für Wasserstoff, für Alkyl, für einen Rest -C-R<sup>6</sup>  
oder für einen Rest -S(O)<sub>n</sub>-R<sup>7</sup> steht, und für den  
Fall, daß R<sup>3</sup> für einen -SO<sub>2</sub>-R<sup>7</sup>-Rest steht auch  
für ein salzartig gebundenes anorganisches oder  
organisches Kation steht,

10

R<sup>6</sup> für Wasserstoff, Alkyl, Alkenyl, Alkinyl, Halo-  
genalkyl, Alkoxyalkyl, Alkylthioalkyl, für gege-  
benenfalls substituiertes Cycloalkyl, für  
gegebenenfalls substituiertes Aryl, für Alkoxy,  
Alkylthio, für gegebenenfalls substituiertes  
Aryloxy, für gegebenenfalls substituiertes  
Arylthio, für Alkylamino, Dialkylamino oder für  
gegebenenfalls substituiertes Arylamino steht,

15

20

X für Sauerstoff oder Schwefel steht,

n für eine Zahl 0, 1 oder 2 steht,

25

R<sup>7</sup> für Alkyl, Halogenalkyl oder für gegebenenfalls  
substituiertes Aryl steht und

Py für substituiertes C-verknüpftes Pyridyl steht.

30

35

5 2. 5-Amino-1-pyridylpyrazole der Formel (I) gemäß  
Anspruch 1, in welcher

10  $R^1$  für Wasserstoff oder für geradkettiges oder  
verzweigtes Alkyl mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen  
steht,

15  $R^2$  für Wasserstoff, Nitro, Nitroso, Fluor, Chlor,  
Brom, Iod oder für einen Rest  $-C-R^5$  steht, wobei  

$$\begin{array}{c} \parallel \\ O \end{array}$$

20  $R^5$  für Wasserstoff, Hydroxy, geradkettiges oder  
verzweigtes Alkyl mit 1 bis 12 Kohlenstoff-  
atomen, für jeweils geradkettiges oder verzweig-  
tes Alkenyl, Alkinyl, Alkoxyalkyl, Alkylthio-  
alkyl, Alkoxy, Alkylthio, Alkylamino, Dialkyl-  
amino oder Halogenalkyl mit jeweils bis zu 4  
Kohlenstoffatomen in den einzelnen Alkylteilen  
25 und im Fall des Halogenalkyl mit bis zu 9 glei-  
chen oder verschiedenen Halogenatomen steht,  
außerdem für gegebenenfalls einfach oder mehr-  
fach, gleich oder verschieden durch Halogen,  
 $C_1-C_4$ -Alkyl oder  $C_1-C_4$ -Halogenalkyl substituier-  
tes Cycloalkyl mit 3 bis 7 Kohlenstoffatomen,  
30 sowie für jeweils gegebenenfalls einfach oder  
mehrfach, gleich oder verschieden-substituiertes  
Phenyl, Phenoxy, Phenylthio oder Phenylamino  
steht, wobei als Phenylsubstituenten jeweils in

35

- 5 in Frage kommen: Halogen, jeweils geradkettiges oder verzweigtes Alkyl, Alkoxy mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und Halogenalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und 1 bis 9 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen,
- 10  $R^3$  für Wasserstoff, für einen Rest  $\begin{array}{c} -C-R^6 \\ || \\ X \end{array}$  oder für
- oder für einen Rest  $-S(O)_n-R^7$  steht,
- 15  $R^4$  für Wasserstoff, für einen Rest  $\begin{array}{c} -C-R^6 \\ || \\ X \end{array}$  oder für
- 20 einen Rest  $-S(O)_n-R^7$  steht, für geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen steht, oder für den Fall, daß  $R^3$  für einen Rest  $-SO_2-R^7$  steht auch für ein salzartig gebundenes Äquivalent eines Alkali- oder
- 25 Erdalkali- oder Übergangsmetallkations oder für ein gegebenenfalls substituiertes Ammoniumion steht, wobei
- 30  $R^6$  für Wasserstoff, für geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, für jeweils geradkettiges oder verzweigtes Alkenyl oder Alkinyl mit jeweils 2 bis 4 Kohlenstoffatomen, für jeweils geradkettiges oder verzweigtes Alkoxyalkyl, Alkylthioalkyl, Alkoxy, Alkylthio, Alkylamino, Dialkylamino oder Halogenalkyl mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen
- 35

07-05-85

3520330

6

5 in den einzelnen Alkylteilen und im Fall des  
Halogenalkyl mit 1 bis 9 gleichen oder verschie-  
denen Halogenatomen steht, außerdem für gege-  
benenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder  
verschieden durch Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl oder  
10 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkyl substituiertes Cycloalkyl mit  
3 bis 7 Kohlenstoffatomen, sowie für jeweils  
gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich  
oder verschieden substituiertes Phenyl, Phenoxy,  
Phenylthio oder Phenylamino steht, wobei als  
15 Phenylsubstituenten jeweils in Frage kommen:  
Halogen, jeweils geradkettiges oder verzweigtes  
Alkyl, Alkoxy mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoff-  
atomen und Halogenalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoff-  
atomen und 1 bis 9 gleichen oder verschiedenen  
20 Halogenatomen,

R<sup>7</sup> für jeweils geradkettiges oder verzweigtes  
Alkyl oder Halogenalkyl mit jeweils 1 bis 4  
Kohlenstoffatomen und gegebenenfalls 1 bis  
25 9 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen oder  
für gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich  
oder verschieden substituiertes Phenyl steht,  
wobei als Phenylsubstituenten in Frage kommen:  
Halogen, jeweils geradkettiges oder verzweigtes  
30 Alkyl, Alkoxy mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoff-  
atomen und Halogenalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoff-  
atomen und 1 bis 9 gleichen oder verschiedenen  
Halogenatomen,

35

5 X für Sauerstoff oder Schwefel steht,

n für eine Zahl 0, 1 oder 2 steht und

10 Py für jeweils einfach oder mehrfach, gleich oder  
verschieden substituiertes 2-Pyridyl, 3-Pyridyl  
oder 4-Pyridyl steht, wobei als Substituenten  
in Frage kommen: Cyano, Nitro, Halogen, jeweils  
geradkettiges oder verzweigtes Alkyl, Alkoxy  
15 oder Alkoxycarbonyl mit jeweils 1 bis 4 Kohlen-  
stoffatomen im Alkylteil, jeweils geradkettiges  
oder verzweigtes Halogenalkyl oder Halogenalkoxy  
mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und 1 bis  
9 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen oder  
ein Rest  $-S(O)_m-R^9$ , wobei

20

$R^9$  für Amino, für jeweils geradkettiges oder ver-  
zweigtes Alkyl, Alkylamino oder Dialkylamino mit  
1 bis 4 Kohlenstoffatomen in den einzelnen  
Alkylteilen oder für Halogenalkyl mit 1 bis 4  
25 Kohlenstoffatomen und mit 1 bis 9 gleichen oder  
verschiedenen Halogenatomen steht und

m für eine Zahl 0, 1 oder 2 steht.

30

35

ORIGINAL INSPECTED

8

5 3. 5-Amino-1-pyridyl-pyrazole der Formel (I) gemäß  
Anspruch 1, in welcher

10  $R^1$  für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n- oder  
i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl steht,

$R^2$  für Wasserstoff, Nitro, Nitroso, Fluor, Chlor,  
Brom, Iod oder für einen Rest  $-C-R^5$  steht,  
wobei



15

$R^5$  für Wasserstoff, Hydroxy, Methyl, Ethyl, n-  
oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl,  
Undecyl, Vinyl, Allyl, Propargyl, Butenyl,  
Methoxymethyl, Ethoxymethyl, Methoxyethyl,  
20 Ethoxyethyl, Methylthiomethyl, Methoxy, Ethoxy,  
Methylthio, Ethylthio, Methylamino, Ethylami-  
no, Dimethylamino, Trifluormethyl, Trichlor-  
ethyl, Dichlorfluorethyl, Difluorchlorethyl,  
Chlormethyl, Iodmethyl, Brommethyl, Dichlor-  
25 methyl, 1-Chlorethyl, 2-Chlorethyl, 2-Brom-  
ethyl, 2-Chlorpropyl, Heptafluor- n-propyl,  
für jeweils gegebenenfalls ein- bis vierfach,  
gleich oder verschieden durch Fluor, Chlor,  
Brom, Methyl oder Trifluormethyl substituier-  
tes Cyclopropyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl,  
30 für jeweils gegebenenfalls ein- bis dreifach,  
gleich oder verschieden durch Methyl, Methoxy,  
Chlor oder Trifluormethyl substituiertes  
Ph nyl, Phenoxy, Phenylthio oder Ph nylamino  
35 steht,

5       $R^3$       für Wasserstoff, für einen Rest  $-C-R^6$  oder für  
 $\parallel$   
 $X$

einen Rest  $-S(O)_n-R^7$  steht,

10       $R^4$        $\begin{matrix} X \\ \parallel \end{matrix}$  für Wasserstoff, für einen Rest  $-C-R^6$  oder für  
einen Rest  $-S(O)_n-R^7$  steht, für Methyl, Ethyl,  
n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl  
15      steht oder für den Fall, daß  $R^3$  für einen Rest  
 $-SO_2-R^7$  steht, auch für ein salzartig gebunde-  
nes Äquivalent eines Natrium-, Kalium-,  
Magnesium-, Calcium-, Barium-, Kupfer-, Zink-,  
Mangan-, Zinn-, Eisen-, Cobalt- oder Nickel-  
ions steht, oder für ein gegebenenfalls ein-  
20      bis dreifach, gleich oder verschieden durch  
Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s-  
oder t-Butyl oder Phenyl substituiertes  
Ammoniumion steht, wobei

25       $R^6$       für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n- oder i-Pro-  
pyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Undecyl, Vinyl,  
Allyl, Propargyl, Butenyl, Methoxymethyl,  
Ethoxymethyl, Methoxyethyl, Ethoxyethyl,  
Methylthiomethyl, Methoxy, Ethoxy, Methylthio,  
30      Ethylthio, Methylamino, Ethylamino, Dimethyl-  
amino, Diethylamino, Trifluormethyl, Trichlor-  
ethyl, Dichlorfluorethyl, Difluorchlorethyl,  
Chlormethyl, Iodmethyl, Brommethyl, Dichlor-  
methyl, 1-Chlorethyl, 2-Chlorethyl, 2-Brom-  
35      ethyl, 3-Chlorpropyl, Heptafluor-n-propyl, für



07.05.88  
3520330

10  
- 83 -

- 5           jeweils gegebenenfalls ein- bis vierfach,  
gleich oder verschieden durch Fluor, Chlor,  
Brom, Methyl oder Trifluormethyl substituier-  
tes Cyclopropyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl,  
für jeweils gegebenenfalls ein- bis dreifach,  
10           gleich oder verschieden durch Methyl, Methoxy,  
Chlor oder Trifluormethyl substituiertes  
Phenyl, Phenoxy, Phenylthio oder Phenylamino  
steht,
- 15           R<sup>7</sup>   für Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-,  
s- oder t-Butyl, Chlormethyl, Dichlormethyl,  
Trichlormethyl, Trifluormethyl oder für  
gegebenenfalls ein- bis dreifach, gleich oder  
verschieden durch Methyl, Methoxy, Chlor oder  
20           Trifluormethyl substituiertes Phenyl steht,
- X   für Sauerstoff oder Schwefel steht,
- n   für eine Zahl 0, 1 oder 2 steht und
- 25           Py   für jeweils ein- bis vierfach, gleich oder  
verschieden substituiertes 2-Pyridyl oder  
4-Pyridyl steht, wobei als Substituenten in  
Frage kommen: Cyano, Nitro, Fluor, Chlor,  
30           Brom, Iod, Methyl, Ethyl, n- und i-Propyl, n-,  
i-, s- und t-Butyl, Methoxy, Ethoxy, Methoxy-  
carbonyl, Ethoxycarbonyl, Trifluormethyl,  
Trichlormethyl, Dichlorfluormethyl, Difluor-  
chlormethyl, Chlormethyl, Dichlormethyl,

35

07-05-85

3520330

M

5 Difluormethyl, Pentafluorethyl, Tetrafluor-  
ethyl, Trifluorchlorethyl, Trifluorethyl,  
Difluordichlorethyl, Trifluordichlorethyl,  
Pentachlorethyl, Trifluormethoxy, Trichlor-  
methoxy, Dichlorfluormethoxy, Difluorchlor-  
10 methoxy, Chlormethoxy, Dichlormethoxy,  
Difluormethoxy, Pentafluorethoxy, Tetrafluor-  
ethoxy, Trifluorchlorethoxy, Trifluorethoxy,  
Difluordichlorethoxy, Trifluordichlorethoxy,  
Pentachlorethoxy oder ein Rest  $-S(O)_m-R^9$ ,

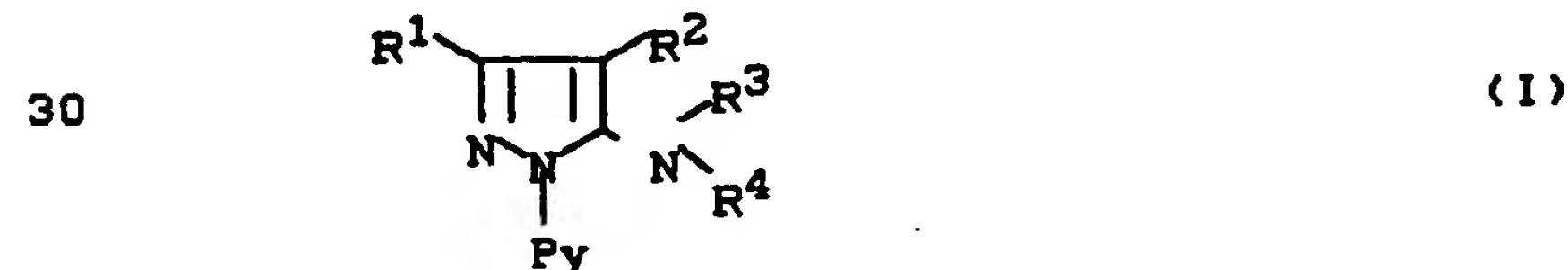
15

wobei

$R^9$  für Amino, Methylamino, Ethylamino, Dimethyl-  
amino, Diethylamino, Fluordichlormethyl,  
20 Difluormethyl, Tetrafluorethyl, Trifluorchlor-  
ethyl, Trifluormethyl, Methyl oder Ethyl steht  
und

m für eine Zahl 0,1 oder 2 steht.  
25

4. Verfahren zur Herstellung von 5-Amino-1-pyridyl-  
pyrazolen der Formel (I),



35

in welcher

5

$R^1$  für Wasserstoff oder für Alkyl mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen steht,

10

$R^2$  für Wasserstoff, Nitro, Nitroso, Halogen oder für den Rest  $-C-R^5$  steht, wobei

$$\begin{array}{c} || \\ O \end{array}$$

15

$R^5$  für Wasserstoff, Hydroxy, Alkyl, Alkenyl, Alkynyl, Halogenalkyl, Alkoxyalkyl, Alkylthioalkyl, für gegebenenfalls substituiertes Cycloalkyl, für gegebenenfalls substituiertes Aryl, für Alkoxy, Alkylthio, für gegebenenfalls substituiertes Aryloxy, für gegebenenfalls substituiertes Arylthio, für Alkylamino, Dialkylamino oder für gegebenenfalls substituiertes Arylamino steht,

20

25

$R^3$  für Wasserstoff, für einen Rest  $-C-R^6$  oder für einen Rest  $-S(O)_n-R^7$  steht,

$$\begin{array}{c} X \\ || \end{array}$$

30

$R^4$  für Wasserstoff, für Alkyl, für einen Rest

35

---


$$\begin{array}{c} X \\ || \end{array}$$

$-C-R^6$  oder für einen Rest  $-S(O)_n-R^7$  steht und für den Fall, daß  $R^3$  für einen  $-SO_2-R^7$ -Rest steht auch für in salzartig gebundenes anorganisches oder organisches Kation steht,

5  $R^6$  für Wasserstoff, Alkyl, Alkenyl, Alkinyl,  
Halogenalkyl, Alkoxyalkyl, Alkylthioalkyl, für  
gegebenenfalls substituiertes Cycloalkyl, für  
gegebenenfalls substituiertes Aryl, für Alk-  
oxy, Alkylthio, für gegebenenfalls substitu-  
iertes Aryloxy, für gegebenenfalls substituier-  
tes Arylthio, für Alkylamino, Dialkylamino  
oder für gegebenenfalls substituiertes Aryl-  
amino steht,

15 X für Sauerstoff oder Schwefel steht,

n für eine Zahl 0, 1 oder 2 steht,

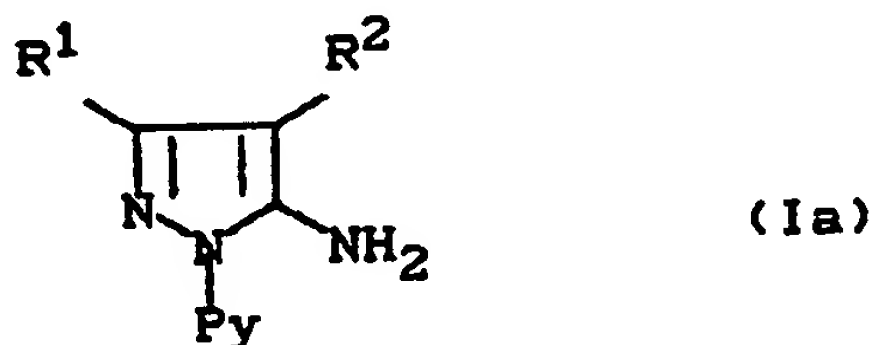
20  $R^7$  für Alkyl, Halogenalkyl oder für gegebenen-  
falls substituiertes Aryl steht und

Py für substituiertes C-verknüpftes Pyridyl  
steht,

25 dadurch gekennzeichnet, daß man

a) die erfindungsgemäßen 5-Amino-1-pyridyl-pyra-  
zol-Derivate der Formel (Ia),

30



35

in welcher

5 R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> und Py die oben angegebene Bedeutung haben,

erhält, wenn man Pyridylhydrazine der Formel (II),

10



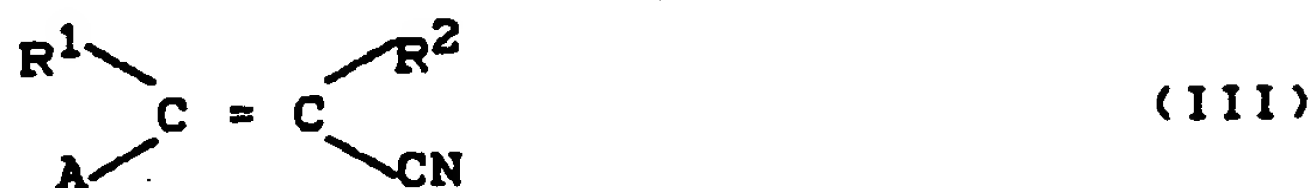
in welcher

15

Py die oben angegebene Bedeutung hat,

mit Acrylnitril-Derivaten der Formel (III),

20



in welcher

25

R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> die oben angegebene Bedeutung haben und

A für Halogen, Hydroxy, Alkoxy oder Dialkylamino steht,

30

zunächst in einer 1. Stufe gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Reaktionshilfsmittels umgesetzt zu den Pyridylhydrazin-Derivaten der Formel (IV),

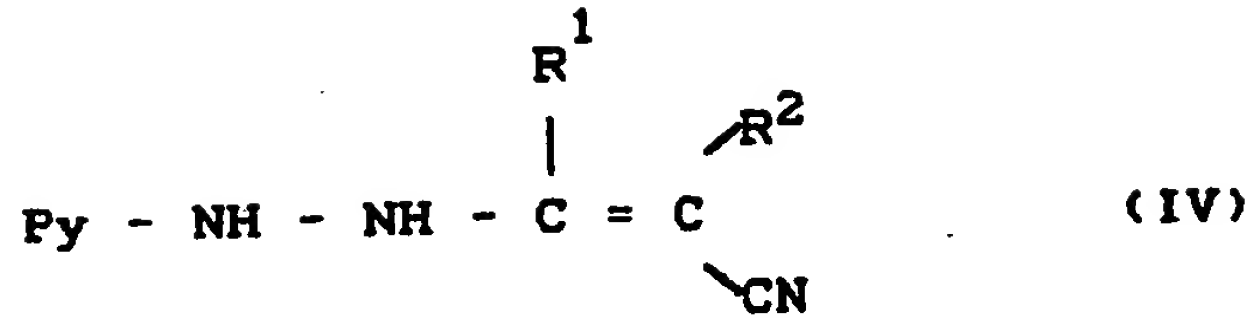
35

07.05.19

3520330

15

5



10

in welcher

$\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$  und Py die oben angegebene Bedeutung haben,

15

und diese in einer 2. Stufe, gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels cyclisiert,

20

oder daß man

b) die erfindungsgemäßen 5-Amino-1-pyridyl-pyrazol-Derivate der Formel (Ib),

25



30

in welcher

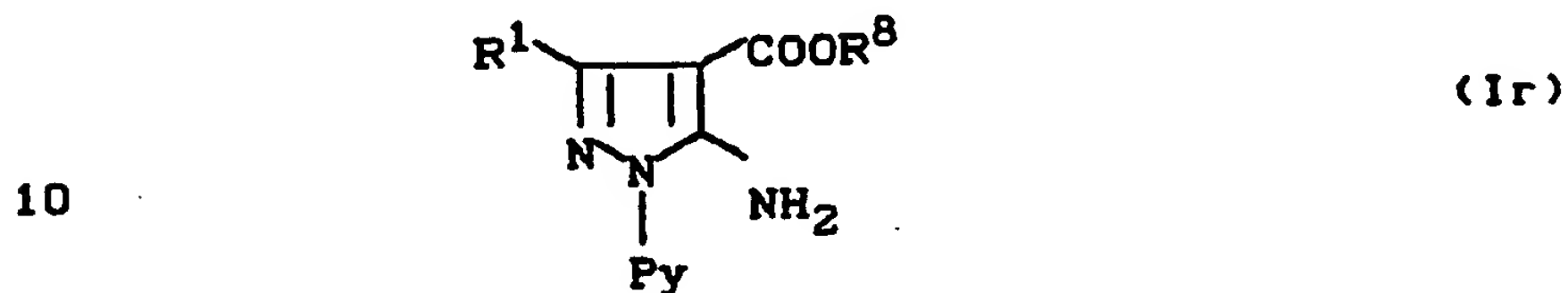
35

$\text{R}^1$  und Py die oben angegebene Bedeutung haben,

16 07.05.88

3520330

5 erhält, wenn man 4-Alkoxycarbonyl-5-amino--  
pyrazole der Formel (Ir)

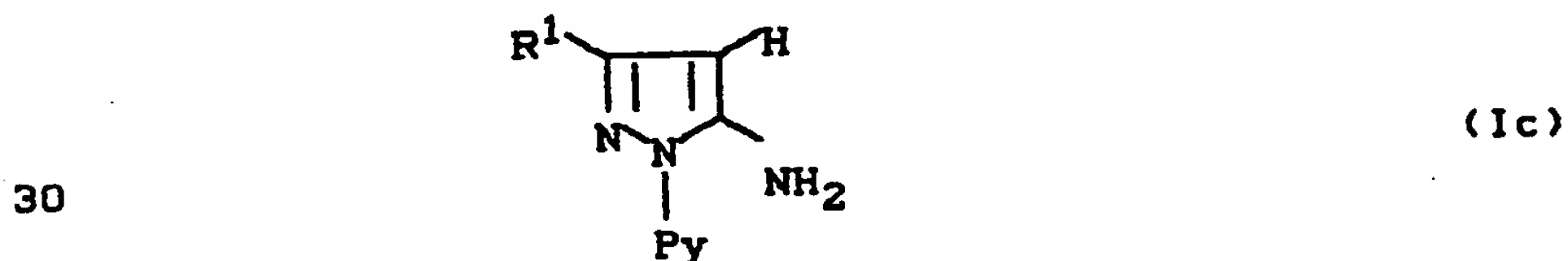


in welcher

15 R<sup>1</sup>, R<sup>8</sup> und Py die oben angegebene Bedeutung  
haben,

20 an der Estergruppe in 4-Position des Pyrazol-  
ringes gegebenenfalls in Gegenwart eines  
Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in  
Gegenwart eines Katalysators, verseift,  
oder daß man

25 c) die erfindungsgemäßen  
5-Amino-1-pyridyl-pyrazol- Derivate der Formel  
(Ic),



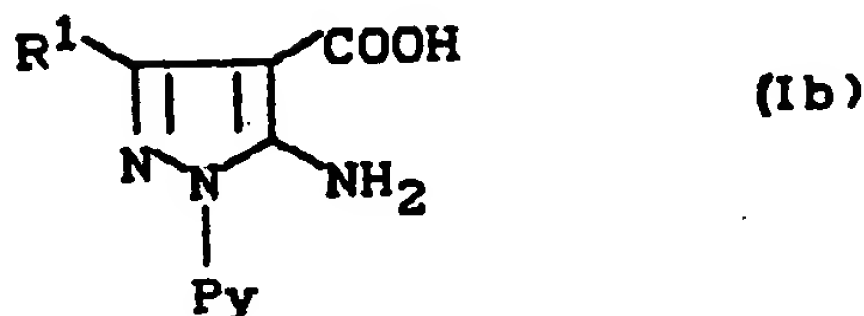
in welcher

35 R<sup>1</sup> und Py di ob n ang g ben Bed utung  
haben,

5

erhält, wenn man 5-Amino-1-pyridyl-pyrazol-Derivate der Formel (Ib),

10



in welcher

15

R<sup>1</sup> und Py die oben angegebene Bedeutung haben,

20

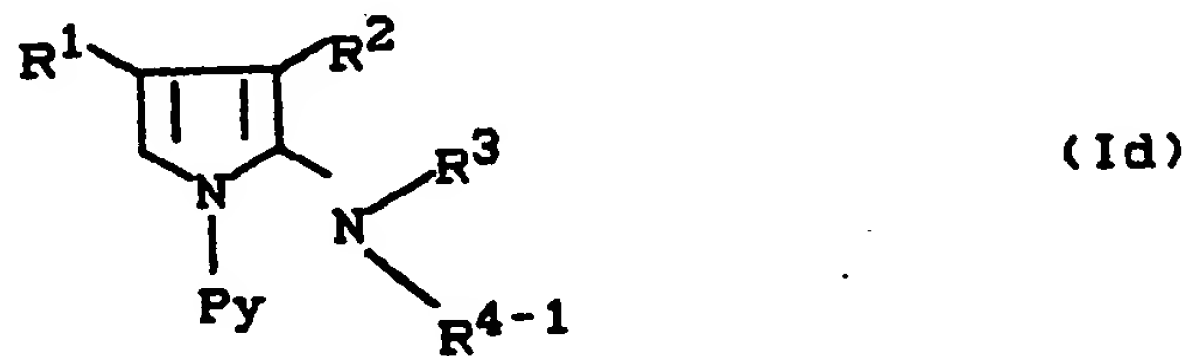
gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Katalysators, decarboxyliert,

oder daß man

25

d) die erfindungsgemäßen 5-Amino-1-pyridyl-pyrazol-Derivate der Formel (Id),

30



in welcher

35

R<sup>4-1</sup> für Alkyl, für in n Rest  $\begin{matrix} X \\ || \\ -C-R^6 \end{matrix}$  oder für einen Rest  $-S(O)_n-R^7$  steht und



07-05-85

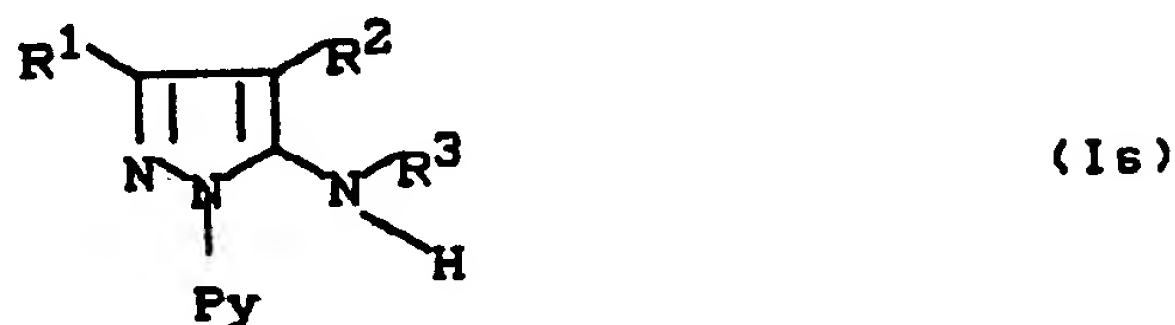
3520330

- 101 -

5  $R^1, R^2, R^3, R^6, R^7, X$  und  $n$  die oben angegebene Bedeutung haben,

erhält, wenn man 5-Amino-1-pyridyl-pyrazole der Formel (Is)

10



15

in welcher

$R^1, R^2, R^3$  und  $Py$  die oben angegebene Bedeutung haben,

20

(d- $\alpha$ ) mit Verbindungen der Formel (V),

25



in welcher

30

$A^1$  für Halogen oder für einen Rest



35

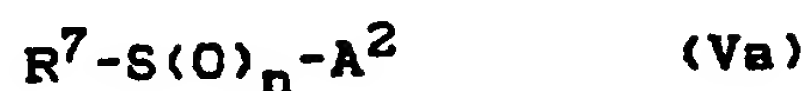
$R^6$  und  $X$  die oben angegebene Bedeutung haben, oder

07.05.73

3520330

19  
- 102 -

5 (d-β) mit Verbindungen der Formel (Va),



in welcher

10

$A^2$  für Halogen steht und

$R^7$  und n die oben angegebene Bedeutung haben,

15

oder

(d-γ) mit Verbindungen der Formel (Vb),

20



in welcher

$R^8$  für Alkyl steht und

25

$A^3$  für Halogen, p-Toluolsulfonyloxy oder Alkoxysulfonyloxy steht,

30

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umgesetzt,

oder daß man

35

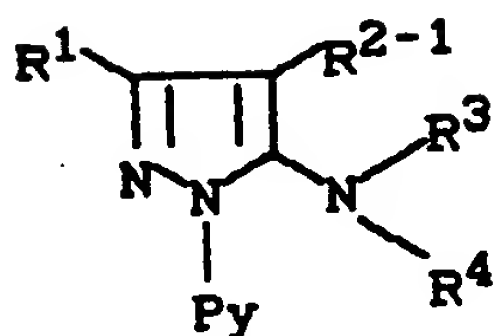
e) die erfindungsgemäßen 5-Amino-1-pyridyl-pyrazol-Derivate der Formel (Ie),

07-08-85

3520330

20  
- 103 -

5



(Ie)

10

in welcher

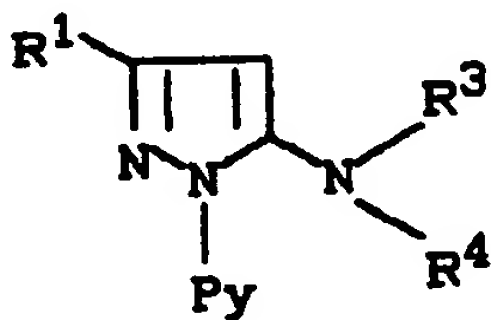
R<sup>2-1</sup> für Halogen, Nitro, Nitroso, Formyl, Alkanoyl oder Aroyl steht und

15

R<sup>1</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> und Py die oben angegebene Bedeutung haben,

erhält, wenn man 5-Amino-1-pyridyl-pyrazol-Derivate der Formel (It),

20



(It)

25

in welcher

30

R<sup>1</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> und Py die oben angegebene Bedeutung haben,

35

07.06.19

21  
- 104 -

3520330

5 mit elektrophilen Agenzien der Formel (VI),



in welcher

10

$A^4$  für eine elektronenanziehende Abgangs-  
gruppe steht und

$R^{2-1}$  die oben angegebene Bedeutung hat,

15

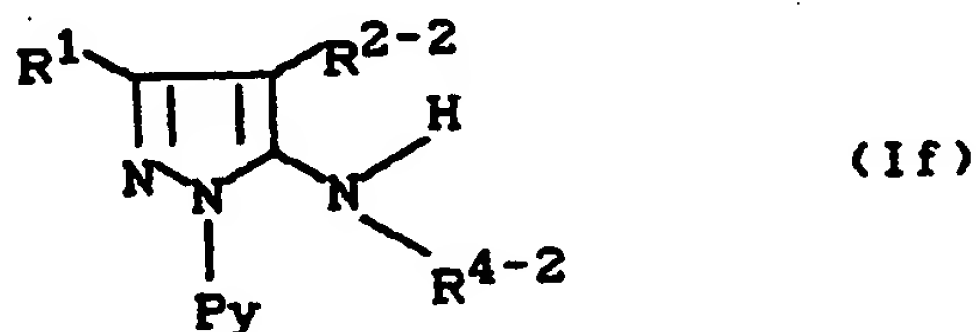
gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungs-  
mittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines  
Katalysators oder Reaktionshilfsmittels in  
4-Stellung substituiert,

20

oder daß man

f) die erfindungsgemäßen 5-Amino-1-pyridyl-pyra-  
zol-Derivate der Formel (If)

25



30

in welcher

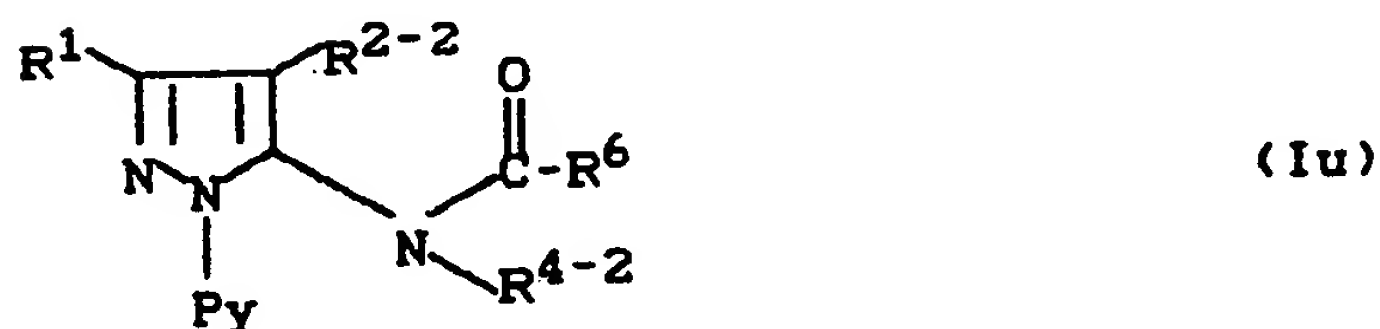
$R^{2-2}$  für Halogen, Nitro oder Nitroso steht,

$R^{4-2}$  für Wasserstoff oder Alkyl steht und

35

5  $R^1$  und Py die oben angegebene Bedeutung haben,

erhält, wenn man 5-Acylamino-1-pyridyl-pyrazole der Formel (Iu)



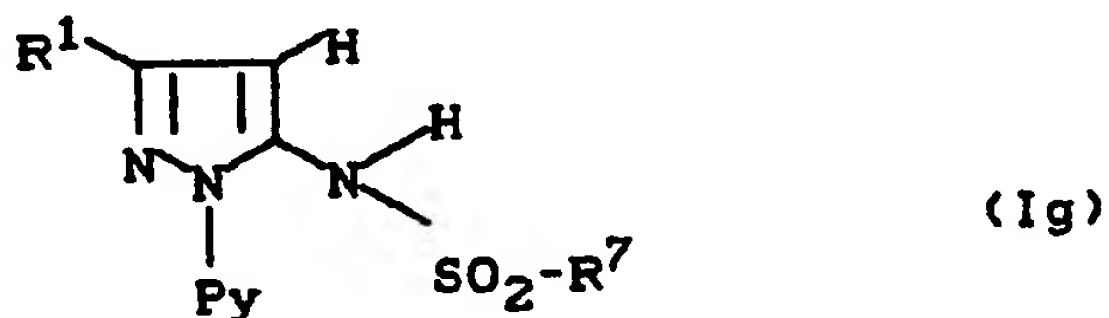
in welcher

20  $R^1$ ,  $R^{2-2}$ ,  $R^{4-2}$ ,  $R^6$  und Py die oben angegebene Bedeutung haben,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungs-  
mittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines  
Katalysators an der Aminogruppe in 5-Position  
des Pyrazolringes deacyliert,

oder daß man

30 g) die erfindungsgemäßen 5-Amino-1-pyridyl-pyrazol-Derivate der Formel (Ig)



5

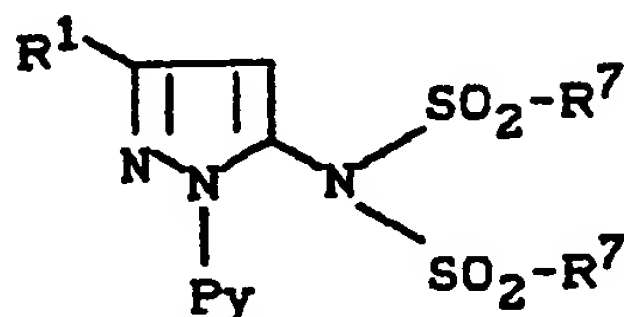
in welcher

$R^1$ ,  $R^7$  und Py die oben angegebene Bedeutung haben,

10

erhält, wenn man 5-Bis-sulfonyl-amino-pyrazole der Formel (Iv)

15



(Iv)

in welcher

20

$R^1$ ,  $R^7$  und Py die oben angegebene Bedeutung haben,

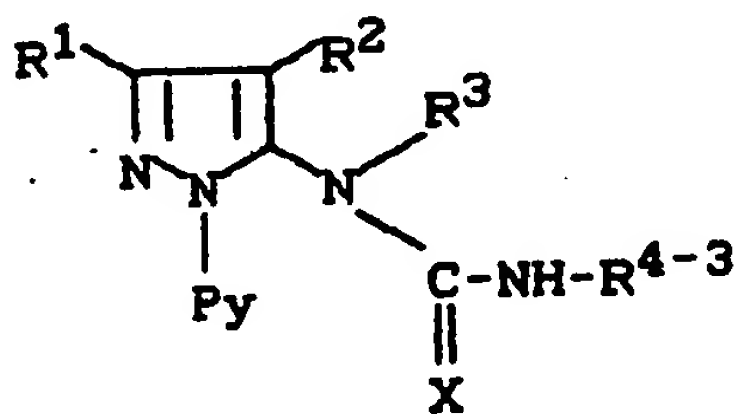
mit Basen gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels spaltet,

25

oder daß man

h) die erfindungsgemäßen 5-Amino-1-pyridyl-pyrazol-Derivate der Formel (Ih)

30



(Ih)

35

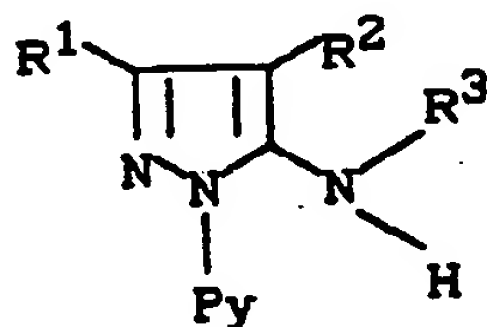
5 in welcher

$R^{4-3}$  für Alkyl oder für gegebenenfalls substituiertes Aryl steht und

10  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ , X und Py die oben angegebene Bedeutung haben,

erhält, wenn man 5-Amino-1-pyridyl-pyrazole der Formel (Is),

15



(Is)

20

in welcher

$R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  und Py die oben angegebene Bedeutung haben,

25

mit Iso(thio)cyanaten der Formel (VII),



30

in welcher

$R^{4-3}$  und X die oben angegebene Bedeutung haben,

35

07.05.35

25

3520330

- 108 -

5

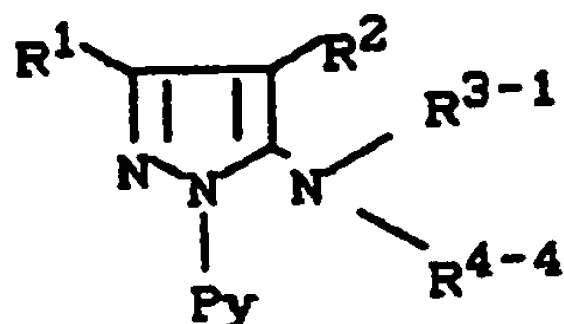
gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungs-  
mittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines  
Säurebindemittels umgesetzt,

10

oder daß man

- i) die erfindungsgemäßen 5-Amino-1-pyridyl-pyrazol-Derivate der Formel (Ii),

15



(Ii)

in welcher

20

R<sup>4-4</sup> für Alkyl steht,

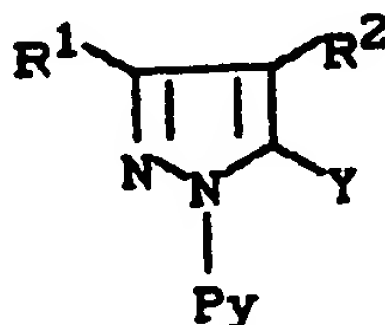
R<sup>3-1</sup> für Wasserstoff oder Alkyl steht und

25

R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> und Py die oben angegebene Bedeutung  
haben,

erhält, wenn man 5-Halogen-pyrazole der Formel  
(VIII),

30



(VIII)

35

in welcher



07.05.85

26

3520330

- 109 -

5 Y für Halogen steht und

$R^1$ ,  $R^2$  und Py die oben angegebene Bedeutung haben,

10 mit Aminen der Formel (IX),



15 in welcher

$R^{4-4}$  für Alkyl steht und

$R^{3-1}$  für Wasserstoff oder Alkyl steht,

20

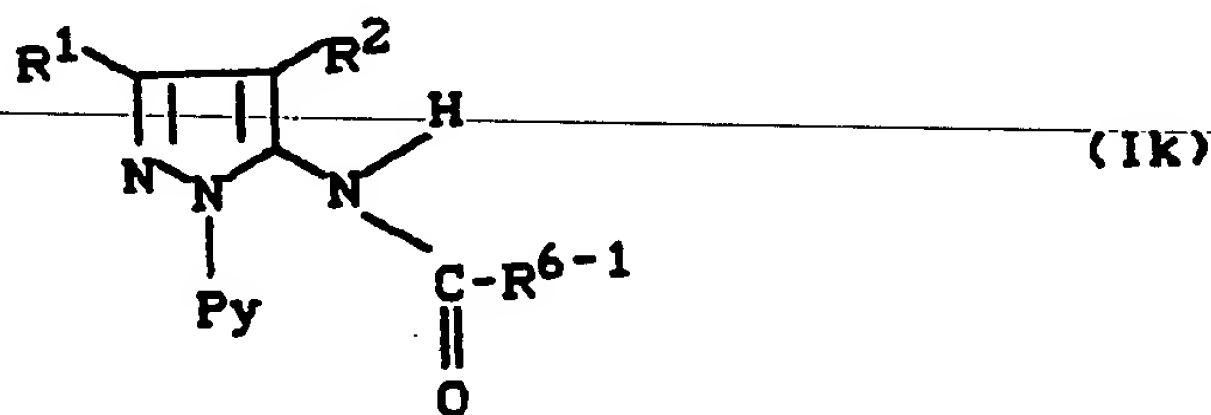
gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umgesetzt,

25

oder daß man

k) die erfindungsgemäßen 5-Amino-1-pyridyl-pyrazol-Derivate der Formel (Ik),

30



35

5

in welcher

10

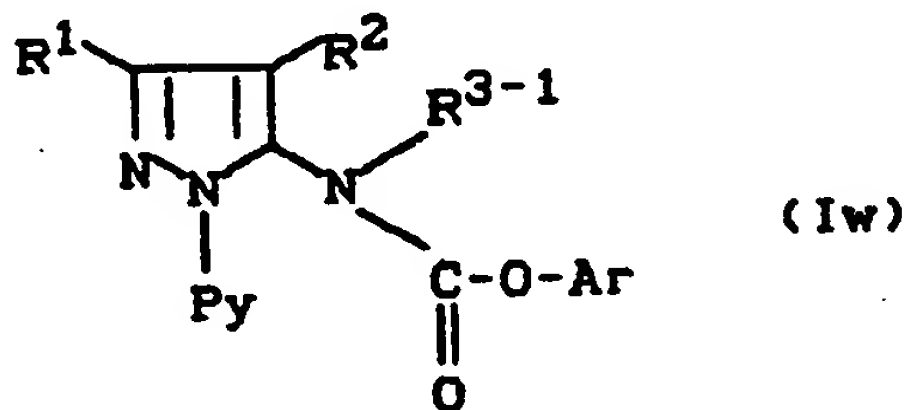
$R^{6-1}$  für Alkoxy, Alkylthio, für gegebenenfalls substituiertes Aryloxy, für gegebenenfalls substituiertes Arylthio, für Alkylamino, Dialkylamino oder für gegebenenfalls substituiertes Arylamino steht, und

15

$R^1$ ,  $R^2$  und Py die oben angegebene Bedeutung haben,

erhält, wenn man (Bis)Carbamate der Formel (Iw),

20



25

in welcher

30

$R^{3-1}$  für Wasserstoff oder für einen Rest



-C-O-Ar steht, wobei

35

Ar für gegebenenfalls substituiertes Aryl steht und

5  $R^1$ ,  $R^2$  und Py die oben angegebene Bedeutung haben,

mit Verbindungen der Formel (X),

10  $R^{6-1} - H$  (X)

in welcher

$R^{6-1}$  die oben angegebene Bedeutung hat,

15

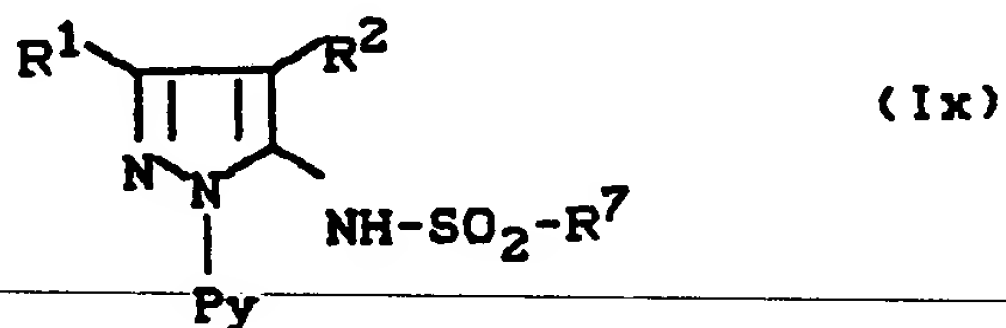
gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungs-  
mittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines  
basischen Katalysators umgesetzt,  
oder daß man

20

1) Salze von erfindungsgemäßen 5-Sulfonamido-py-  
razol-Derivaten der Formel (Ix) erhält,

wenn man 5-Sulfonamido-pyrazole der Formel  
25 (Ix),

30



in welcher

35

$R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^7$  und Py die oben angegebene Bedeutung haben,

07.06.55

28

3520330

- 112 -

5

entweder mit Salzen der Formel (XI),



10

in welcher

$M^{\oplus}$  für ein Äquivalent eines anorganischen  
oder organischen Kations steht und

15

$G^{\ominus}$  für ein Äquivalent eines geeigneten  
Gegenions steht,

20

oder mit primären, sekundären oder tertiären  
Aminen gegebenenfalls in Gegenwart eines Ver-  
dünnungsmittel am Stickstoff der Sulfonamid-  
gruppe ein Salz bildet.

5. Herbizide Mittel, gekennzeichnet durch einen Gehalt  
an mindestens einem 5-Amino-1-pyridyl-pyrazol der  
Formel (I) gemäß den Ansprüchen 1 bis 4.

25

6. Verfahren zur Bekämpfung von Unkräutern, dadurch  
gekennzeichnet, daß man ein 5-Amino-1-pyridyl-pyra-  
zol der Formel (I) gemäß den Ansprüchen 1 bis 4,  
auf Unkräuter und/oder ihren Lebensraum einwirken  
läßt.

30

7. Verwendung von 5-Amino-1-pyridyl-pyrazolen der  
Formel (I) gemäß den Ansprüchen 1 bis 4, zur  
Bekämpfung von Unkräutern.

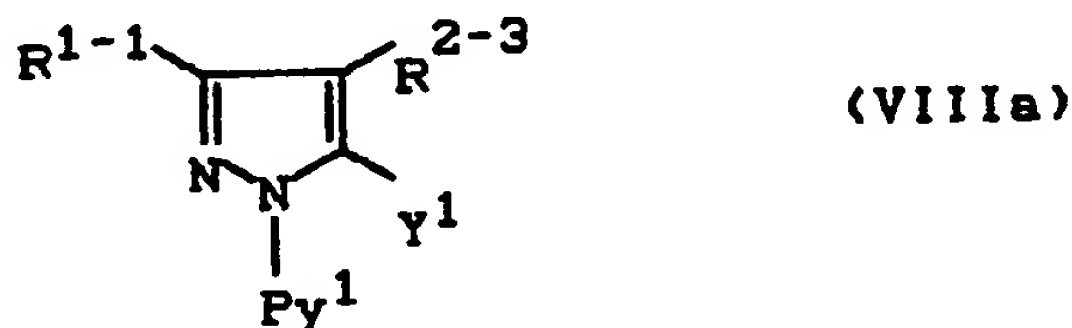
35

- 5 8. Verfahren zur Herstellung von herbiziden Mitteln,  
dadurch gekennzeichnet, daß man 5-Amino-1-pyridyl-  
pyrazole der Formel (I) gemäß den Ansprüchen 1 bis  
4 mit Streckmitteln und/oder oberflächenaktiven  
Mitteln vermischt.

10

9. 5-Halogenpyrazole der Formel (VIIIa),

15



in welcher

20

$R^{1-1}$  für Wasserstoff oder für Alkyl mit 1 bis  
12 Kohlenstoffatomen steht,

$R^{2-3}$  für Wasserstoff, Nitro, Nitroso, Halogen oder  
für einen Rest  $-C-R^5$  steht, wobei

25



30

$R^5$  für Wasserstoff, Hydroxy, Alkyl, Alkenyl,  
Alkinyl, Halogenalkyl, Alkoxyalkyl, Alkyl-  
thioalkyl, für gegebenenfalls substituiertes  
Cycloalkyl, für gegebenenfalls substituiertes  
Aryl, für Alkoxy, Alkylthio, für gegebenen-  
falls substituiertes Aryloxy, für gegebenen-  
falls substituiertes Arylthio, für Alkylamino,  
Dialkylamino oder für gegebenenfalls substitu-  
iertes Arylamino steht,

35

07.05.55

31

3520330

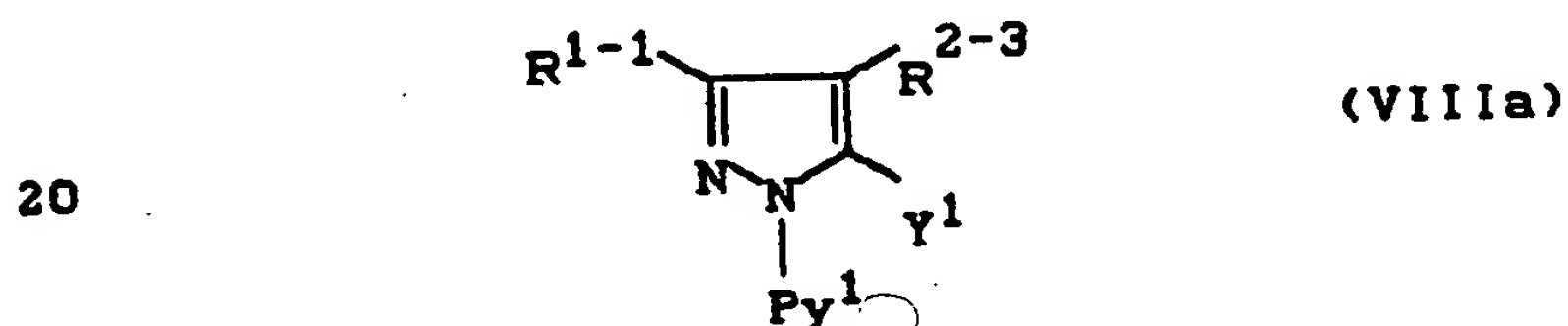
- 114 -

5  $\gamma^1$  für Halogen steht und

$\text{Py}^1$  für substituiertes C-verknüpftes Pyridyl  
steht,

10 wobei jedoch für den Fall, daß gleichzeitig  $\text{R}^{1-1}$   
für Methyl,  $\text{R}^{2-3}$  für Wasserstoff und  $\gamma^1$  für Chlor  
steht,  $\text{Py}^1$  nicht für den 5-Nitro-2-pyridyl-Rest  
steht.

15 10. Verfahren zur Herstellung von 5-Halogenpyrazolen der  
Formel (VIIIa),



in welcher

25  $\text{R}^{1-1}$  für Wasserstoff oder für Alkyl mit 1 bis  
12 Kohlenstoffatomen steht,

$\text{R}^{2-3}$  für Wasserstoff, Nitro, Nitroso, Halogen oder  
für einen Rest  $-\text{C}-\text{R}^5$  steht, wobei

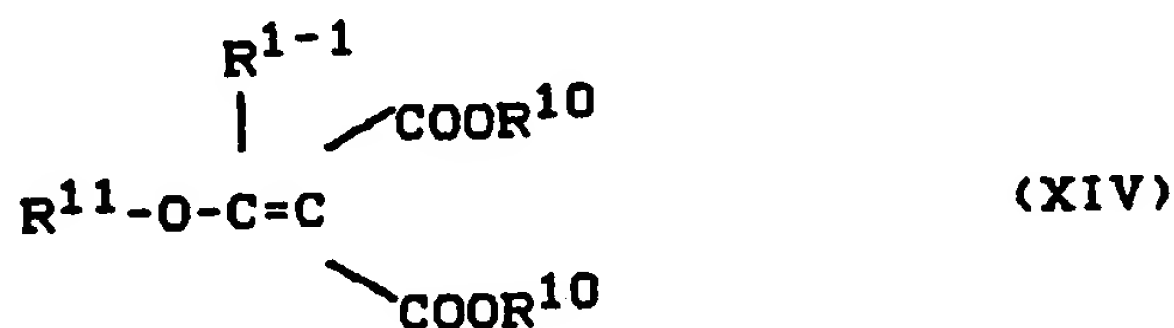
30



35

- 5  $R^5$  für Wasserstoff, Hydroxy, Alkyl, Alkenyl,  
Alkinyl, Halogenalkyl, Alkoxyalkyl, Alkyl-  
thioalkyl, für gegebenenfalls substituiertes  
Cycloalkyl, für gegebenenfalls substituiertes  
Aryl, für Alkoxy, Alkylthio, für gegebenen-  
10 falls substituiertes Aryloxy, für gegebenen-  
falls substituiertes Arylthio, für Alkylamino,  
Dialkylamino oder für gegebenenfalls substitu-  
iertes Arylamino steht,
- 15  $Y^1$  für Halogen steht und
- $Py^1$  für substituiertes C-verknüpftes Pyridyl  
steht,
- 20 wobei jedoch für den Fall, daß gleichzeitig  $R^{1-1}$   
für Methyl,  $R^{2-3}$  für Wasserstoff und  $Y^1$  für Chlor  
steht,  $Py^1$  nicht für den 5-Nitro-2-pyridyl-Rest  
steht, dadurch gekennzeichnet, daß man Alkoxymethy-  
len-malonester der Formel (XIV),

25



30

in welcher

$R^{1-1}$  die oben angegebene Bedeutung hat und

35

$R^{10}$  und  $R^{11}$  unabhängig voneinander j weils für  
Alkyl, insbesondere für Methyl oder Ethyl stehen,

33

07.05.19



07.05.85

3520330

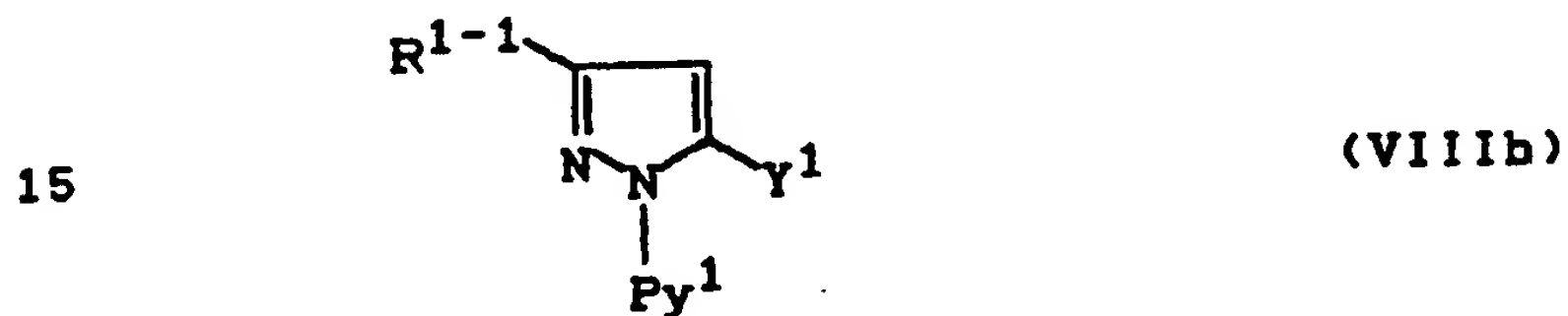
34

- 117 -

5 in welcher

$R^{1-1}$  und  $Py^1$  die oben angegebene Bedeutung haben,

10 und diese in einer 3. Stufe mit Halogenierungsmitteln, umgesetzt, und gegebenenfalls in einer 4. Stufe die so erhältlichen 5-Halogen-pyrazole der Formel (VIIIb),



in welcher

20

$R^{1-1}$ ,  $Y^1$  und  $Py^1$  die oben angegebene Bedeutung haben,

mit elektrophilen Agenzien der Formel (VI)

25

$R^{2-1-A4}$

(VI)

in welcher

30

$R^{2-1}$  für Halogen, Nitroso, Nitro, Formyl, Alkanoyl  
oder Aroyl steht und

35

07.05.88

35

3520330

- 418 -

5      A<sup>4</sup>    für eine elektronenanziehende Abgangsgruppe  
steht,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels,  
und gegebenenfalls in Gegenwart eines  
10      Katalysators oder Reaktionshilfsmittels, in  
4-Stellung substituiert.

15

20

25

30

35

36

3520330

5 BAYER AKTIENGESELLSCHAFT  
Konzernverwaltung RP  
Patentabteilung

5090 Leverkusen, Bayerwerk

KM/li-c

Ib

31. MAI 1985

10

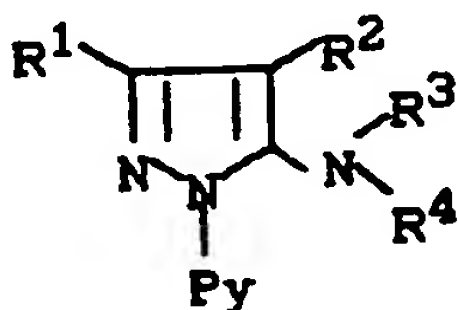
5-Amino-1-pyridyl-pyrazole

Die Erfindung betrifft neue 5-Amino-1-pyridyl-pyrazole,  
15 mehrere Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre  
Verwendung als Herbizide.

Es ist bereits bekannt, daß bestimmte 5-Amino-1-aryl-  
pyrazole, wie beispielsweise das 4-Cyano-5-propion-  
20 amido-1-(2,3,4-trichlorphenyl)-pyrazol, herbizide, ins-  
besondere auch selektiv-herbizide Eigenschaften besitzen  
(vergl. z.B. DE-OS 32 26 513).

Deren herbizide Wirkung gegenüber Schadpflanzen ist  
25 jedoch ebenso wie ihre Verträglichkeit gegenüber wich-  
tigen Kulturpflanzen nicht immer in allen Anwendungs-  
bereichen völlig zufriedenstellend.

Es wurden neue 5-Amino-1-pyridyl-pyrazole der allge-  
30 meinen Formel (I),



(I)

35

07.05.55

37  
- 2 -

3520330

5 in welcher

R<sup>1</sup> für Wasserstoff oder für Alkyl mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen steht,

10 R<sup>2</sup> für Wasserstoff, Nitro, Nitroso, Halogen oder für einen Rest  $\begin{array}{c} -C-R^5 \\ || \\ O \end{array}$  steht, wobei

15 R<sup>5</sup> für Wasserstoff, Hydroxy, Alkyl, Alkenyl, Alkynyl, Halogenalkyl, Alkoxyalkyl, Alkylthioalkyl, für gegebenenfalls substituiertes Cycloalkyl, für gegebenenfalls substituiertes Aryl, für Alkoxy, Alkylthio, für gegebenenfalls substituiertes Aryloxy,  
20 für gegebenenfalls substituiertes Arylthio, für Alkylamino, Dialkylamino oder für gegebenenfalls substituiertes Arylamino steht,

25 R<sup>3</sup> für Wasserstoff, für einen Rest  $\begin{array}{c} X \\ || \\ -C-R^6 \end{array}$  oder für einen Rest  $-S(O)_n-R^7$ , steht,

30 R<sup>4</sup> für Wasserstoff, für Alkyl, für einen Rest  $\begin{array}{c} X \\ || \\ -C-R^6 \end{array}$  oder für einen Rest  $-S(O)_n-R^7$  steht, und für den Fall, daß R<sup>3</sup> für einen  $-SO_2-R^7$ -Rest steht auch für  
35 in salzartig gebunden s anorganisch s oder organisches Kation steht,

5  $R^6$  für Wasserstoff, Alkyl, Alkenyl, Alkynyl, Halogenalkyl, Alkoxyalkyl, Alkylthioalkyl, für gegebenenfalls substituiertes Cycloalkyl, für gegebenenfalls substituiertes Aryl, für Alkoxy, Alkylthio, für gegebenenfalls substituiertes Aryloxy, für gegebenenfalls substituiertes Arylthio, für Alkylamino, Dialkylamino oder für gegebenenfalls substituiertes Arylamino steht,

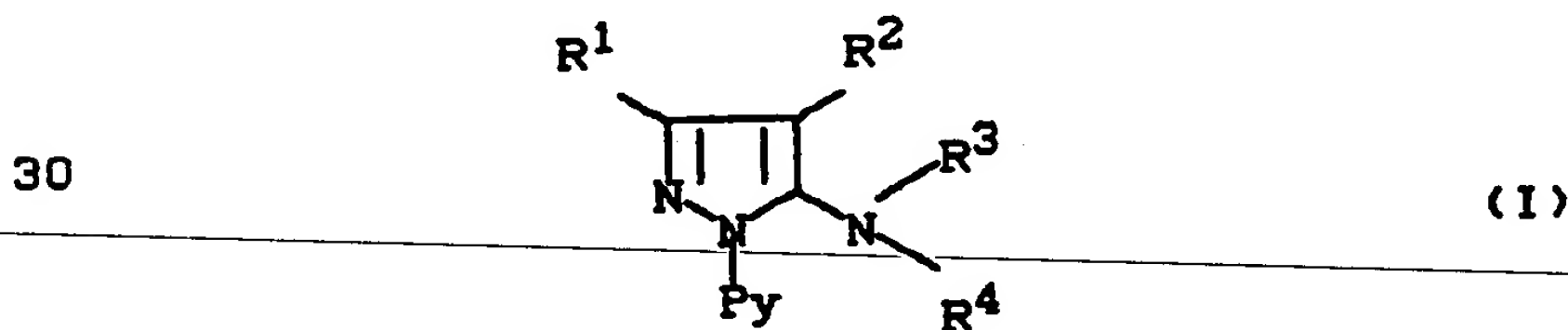
15  $X$  für Sauerstoff oder Schwefel steht,

$n$  für eine Zahl 0, 1 oder 2 steht,

20  $R^7$  für Alkyl, Halogenalkyl oder für gegebenenfalls substituiertes Aryl steht und

$Py$  für substituiertes C-verknüpftes Pyridyl steht, gefunden.

25 Weiterhin wurde gefunden, daß sich die neuen 5-Amino-1-pyridyl-pyrazole der allgemeinen Formel (I),



35 in welcher

- 5  $R^1$  für Wasserstoff oder für Alkyl mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen steht,
- 10  $R^2$  für Wasserstoff, Nitro, Nitroso, Halogen oder für den Rest  $-C-R^5$  steht, wobei
- $$\begin{array}{c} \parallel \\ O \end{array}$$
- 15  $R^5$  für Wasserstoff, Hydroxy, Alkyl, Alkenyl, Alkynyl, Halogenalkyl, Alkoxyalkyl, Alkylthioalkyl, für gegebenenfalls substituiertes Cycloalkyl, für gegebenenfalls substituiertes Aryl, für Alkoxy, Alkylthio, für gegebenenfalls substituiertes Aryloxy, für gegebenenfalls substituiertes Arylthio, für Alkylamino, Dialkylamino oder für gegebenenfalls
- 20 substituiertes Arylamino steht,
- 25  $R^3$  für Wasserstoff, für einen Rest  $-C-R^6$  oder für einen Rest  $-S(O)_n-R^7$  steht,
- $$\begin{array}{c} X \\ \parallel \end{array}$$
- 30  $R^4$  für Wasserstoff, für Alkyl, für einen Rest  $-C-R^6$  oder für einen Rest  $-S(O)_n-R^7$  steht und für den Fall, daß  $R^3$  für einen  $-SO_2-R^7$ -Rest steht auch für ein salzartig gebundenes anorganisches oder organisches Kation steht,
- 35

5 R<sup>6</sup> für Wasserstoff, Alkyl, Alkenyl, Alkynyl, Halogen-  
alkyl, Alkoxyalkyl, Alkylthioalkyl, für gegebenen-  
falls substituiertes Cycloalkyl, für gegebenenfalls  
substituiertes Aryl, für Alkoxy, Alkylthio, für ge-  
gebenenfalls substituiertes Aryloxy, für gegeben-  
10 enfalls substituiertes Arylthio, für Alkylamino,  
Dialkylamino oder für gegebenenfalls substituiertes  
Arylamino steht,

15 X für Sauerstoff oder Schwefel steht,

n für eine Zahl 0, 1 oder 2 steht,

20 R<sup>7</sup> für Alkyl, Halogenalkyl oder für gegebenenfalls  
substituiertes Aryl steht und

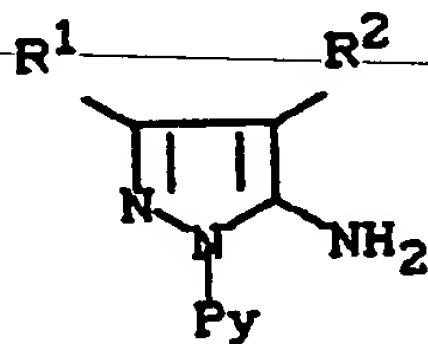
Py für substituiertes C-verknüpftes Pyridyl steht,

nach folgenden Verfahren herstellen lassen:

25 Man erhält

a) die erfindungsgemäßen 5-Amino-1-pyridyl-pyrazol-  
Derivate der Formel (Ia),

30



(Ia)

35

in welcher

41 07.06.88

3520330

5  $R^1$ ,  $R^2$  und Py die oben angegebene Bedeutung haben,  
wenn man Pyridylhydrazine der Formel (II),



10

in welcher

Py die oben angegebene Bedeutung hat,

15 mit Acrylnitril-Derivaten der Formel (III),



20

in welcher

$R^1$  und  $R^2$  die oben angegebene Bedeutung haben und

25

A für Halogen, Hydroxy, Alkoxy oder Dialkylamino  
steht,

30

zunächst in einer 1. Stufe gegebenenfalls in  
Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gege-  
benenfalls in Gegenwart eines Reaktionshilfsmittels  
umsetzt zu den Pyridylhydrazin-Derivaten der Formel  
(IV),

35

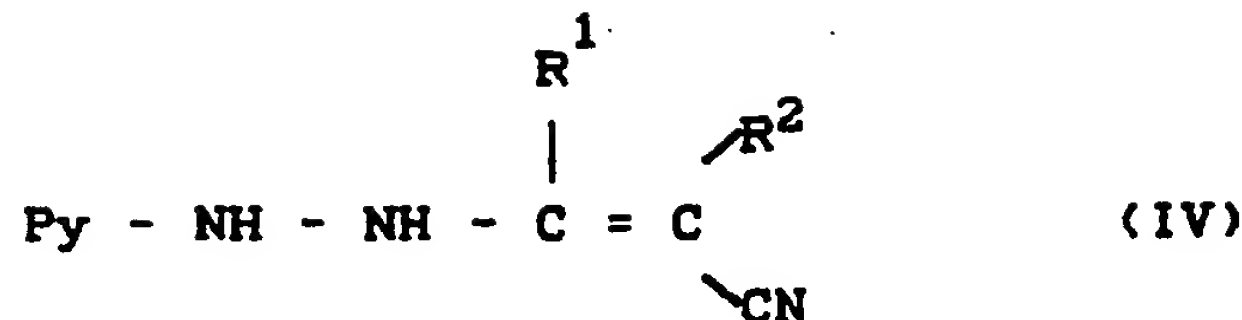


07.05.83

42

3520330

5



10

in welcher

$\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$  und Py die oben angegebene Bedeutung haben,

15

und diese in einer 2. Stufe, gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels cyclisiert,

20

oder man erhält

b) die erfindungsgemäßen 5-Amino-1-pyridyl-pyrazol-Derivate der Formel (Ib),

25



30

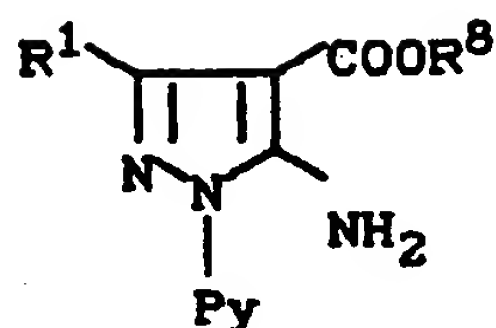
in welcher

$\text{R}^1$  und Py die oben angegebene Bedeutung haben,

35

wenn man 4-Alkoxy-carbonyl-5-amino-pyrazol der Formel (Ia) cyclisiert,

5



(Ir)

10

in welcher

$R^1$ ,  $R^8$  und Py die oben angegebene Bedeutung haben,

15

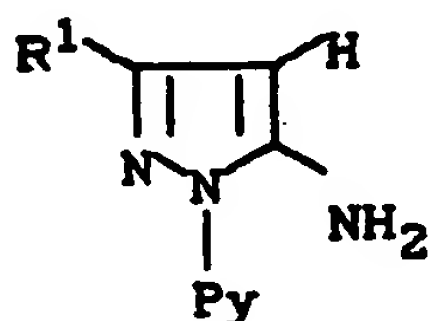
an der Estergruppe in 4-Position des Pyrazolringes  
in allgemein üblicher Art und Weise, gegebenenfalls  
in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenen-  
falls in Gegenwart eines Katalysators, verseift,

20

oder man erhält

c) die erfindungsgemäßen 5-Amino-1-pyridyl-pyrazol-  
Derivate der Formel (Ic),

25



(Ic)

30

in welcher

$R^1$  und Py die oben angegebene Bedeutung haben,

35

wenn man 5-Amino-1-pyridyl-pyrazol-Derivat der  
Formel (Ib),

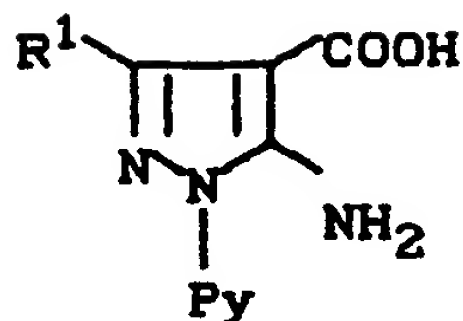
07.05.85

3520330

44

- - -

5



(Ib)

10

in welcher

$R^1$  und Py die oben angegebene Bedeutung haben,

15

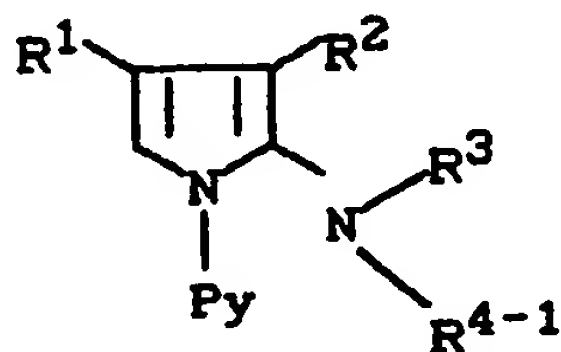
in allgemein üblicher Weise, gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Katalysators, decarboxyliert,

20

oder man erhält

d) die erfindungsgemäßen 5-Amino-1-pyridyl-pyrazol-Derivate der Formel (Id),

25



(Id)

30

in welcher

35

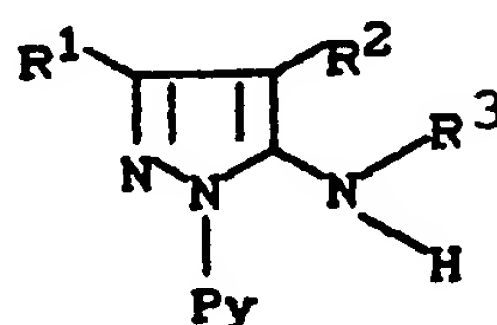
$R^{4-1}$  für Alkyl, für in n Rest  $-C-R^6$  od r für einen Rest  $-S(O)_n-R^7$  st ht und



5  $R^1, R^2, R^3, R^6, R^7, X$  und  $n$  die oben angegebene Bedeutung haben,

wenn man 5-Amino-1-pyridyl-pyrazole der Formel (Is)

10



(Is)

15

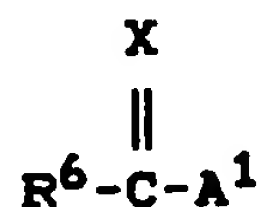
in welcher

$R^1, R^2, R^3$  und  $Py$  die oben angegebene Bedeutung haben,

20

(d- $\alpha$ ) mit Verbindungen der Formel (V),

25



(V)

in welcher

30

$A^1$  für Halogen oder für einen Rest  $\begin{array}{c} O \\ || \\ R^6-C-O- \end{array}$  steht und

35

$R^6$  und  $X$  die oben angegebene Bedeutung haben, oder

07.05.88

46

3520330

5 (d-β) mit Verbindungen der Formel (Va),



in welcher

10

$A^2$  für Halogen steht und

$R^7$  und n die oben angegebene Bedeutung haben,

15

oder

(d-γ) mit Verbindungen der Formel (Vb),



20

in welcher

$R^8$  für Alkyl steht und

25

$A^3$  für Halogen, p-Toluolsulfonyloxy oder Alkoxysulfonyloxy steht,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungs-  
mittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines  
Säurebindemittels umgesetzt,

30

oder man erhält

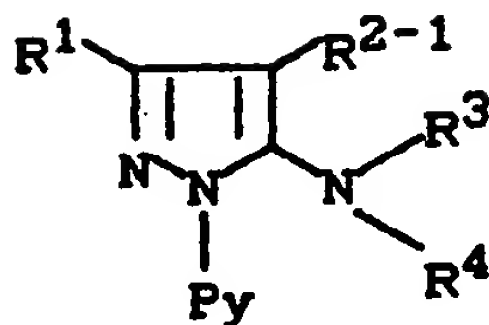
35 e) die erfindungsgemäßen 5-Amino-1-pyridyl-pyrazol-  
Derivat der Formel (Ie),

07-05-35

47

3520330

5



(Ie)

10

in welcher

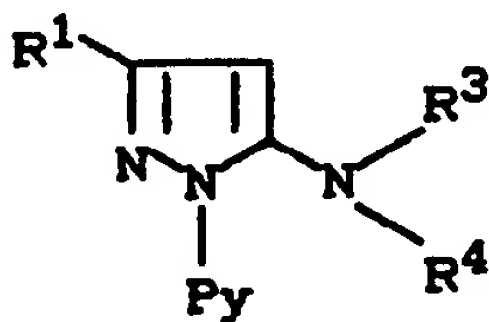
R<sup>2-1</sup> für Halogen, Nitro, Nitroso, Formyl, Alkanoyl oder Aroyl steht und

15

R<sup>1</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> und Py die oben angegebene Bedeutung haben,

wenn man 5-Amino-1-pyridyl-pyrazol-Derivate der Formel (It),

20



(It)

25

in welcher

30

R<sup>1</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> und Py die oben angegebene Bedeutung haben,

mit elektrophilen Agenzien der Formel (VI),

35

R<sup>2-1</sup>-A<sup>4</sup>

(VI)

in welcher

5 A<sup>4</sup> für eine elektronenanziehende Abgangsgruppe  
steht und

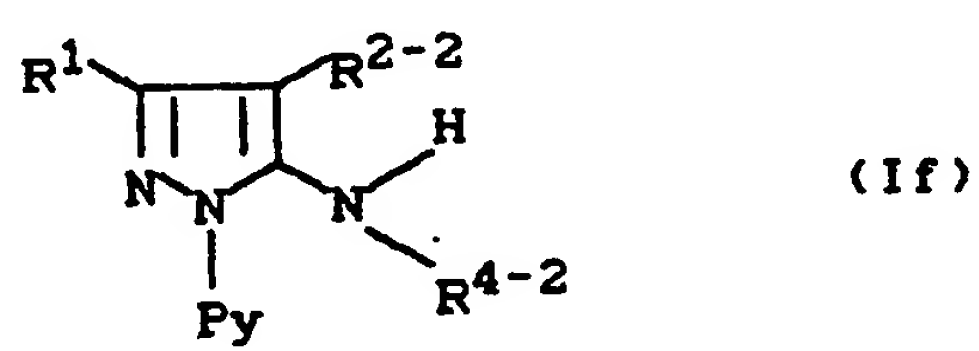
R<sup>2-1</sup> die oben angegebene Bedeutung hat,

10 oder mit anderen üblichen elektrophilen Agenzien  
gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmit-  
tels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Kata-  
lysatoren oder Reaktionshilfsmittels in 4-Stellung  
substituiert,

15 oder man erhält

f) die erfindungsgemäßen 5-Amino-1-pyridyl-pyrazol-  
Derivate der Formel (If)

20



25

in welcher

R<sup>2-2</sup> für Halogen, Nitro oder Nitroso steht,

30

R<sup>4-2</sup> für Wasserstoff oder Alkyl steht und

R<sup>1</sup> und Py die oben angegebene Bedeutung haben,

35

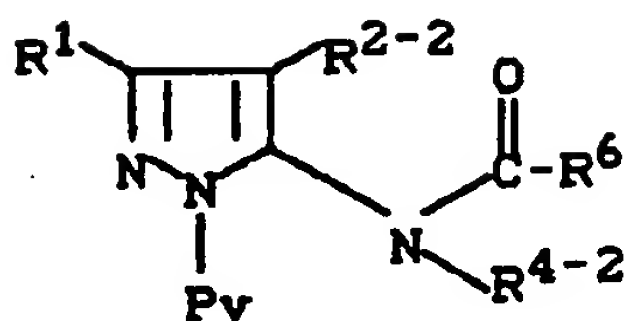
wenn man 5-Acylamin -1-pyridyl-pyrazole der Formel  
(Iu)

07-05-13

49

3520330

5



(Iu)

10

in welcher

$R^1$ ,  $R^{2-2}$ ,  $R^{4-2}$ ,  $R^6$  und Py die oben angegebene Bedeutung haben,

15

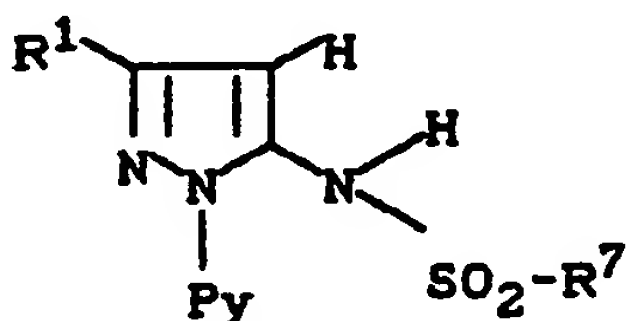
gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Katalysators an der Aminogruppe in 5-Position des Pyrazolringes deacyliert,

20

oder man erhält

g) die erfindungsgemäßen 5-Amino-1-pyridyl-pyrazol-Derivate der Formel (Ig)

25



(Ig)

30

in welcher

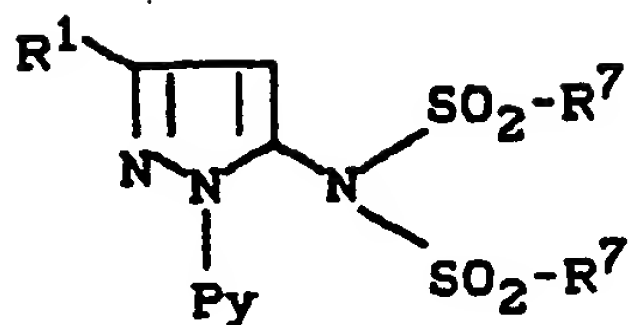
$R^1$ ,  $R^7$  und Py die oben angegebene Bedeutung haben,

35

wenn man 5-Bis-sulfonyl-amino-pyrazole der Formel (Iv)



5



(Iv)

10

in welcher

$R^1$ ,  $R^7$  und Py die oben angegebene Bedeutung haben,

15

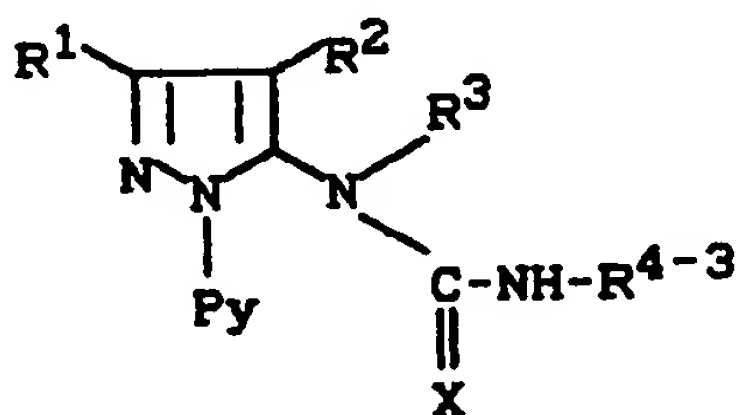
mit Basen gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels spaltet,

oder man erhält

20 h)

die erfindungsgemäßen 5-Amino-1-pyridyl-pyrazol-Derivate der Formel (Ih)

25



(Ih)

30

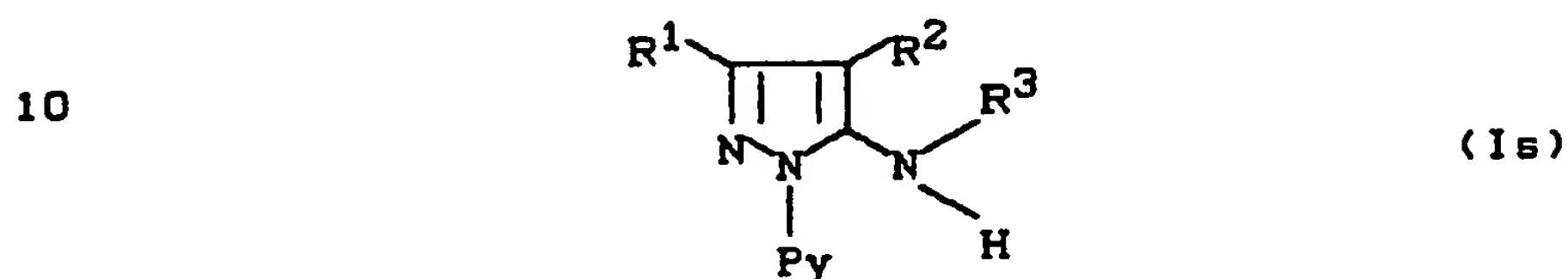
in welcher

$R^{4-3}$  für Alkyl oder für gegebenenfalls substituiertes Aryl steht und

35

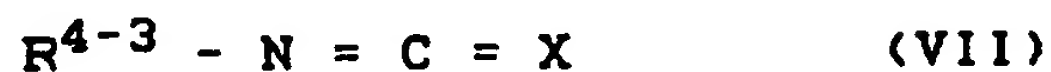
$R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ , X und Py die oben angegebene Bedeutung haben,

5 wenn man 5-Amino-1-pyridyl-pyrazole der Formel  
(Is),



15 in welcher  
 $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  und Py die oben angegebene Bedeutung  
haben,

20 mit Iso(thio)cyanaten der Formel (VII),



in welcher  
25  $R^{4-3}$  und X die oben angegebene Bedeutung haben,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umgesetzt,  
30

oder man erhält

i) die erfindungsgemäßen 5-Amino-1-pyridyl-pyrazol-Derivate der Formel (Ii),  
35

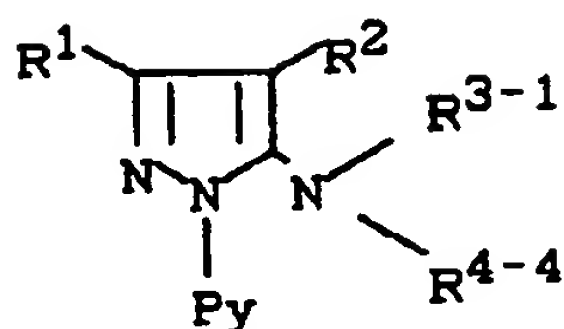
07-05-85

3520330

52

- 1 -

5



(ii)

10

in welcher

R<sup>4-4</sup> für Alkyl steht,

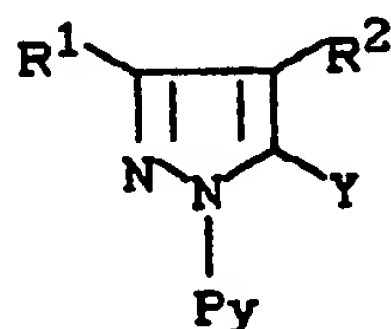
15

R<sup>3-1</sup> für Wasserstoff oder Alkyl steht und

R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> und Py die oben angegebene Bedeutung haben,

20

wenn man 5-Halogen-pyrazole der Formel (VIII),



(VIII)

25

in welcher

30

Y für Halogen steht und

R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> und Py die oben angegebene Bedeutung haben,

35

5 mit Aminen der Formel (IX),



10 in welcher

$\text{R}^{4-4}$  für Alkyl steht und

$\text{R}^{3-1}$  für Wasserstoff oder Alkyl steht,

15

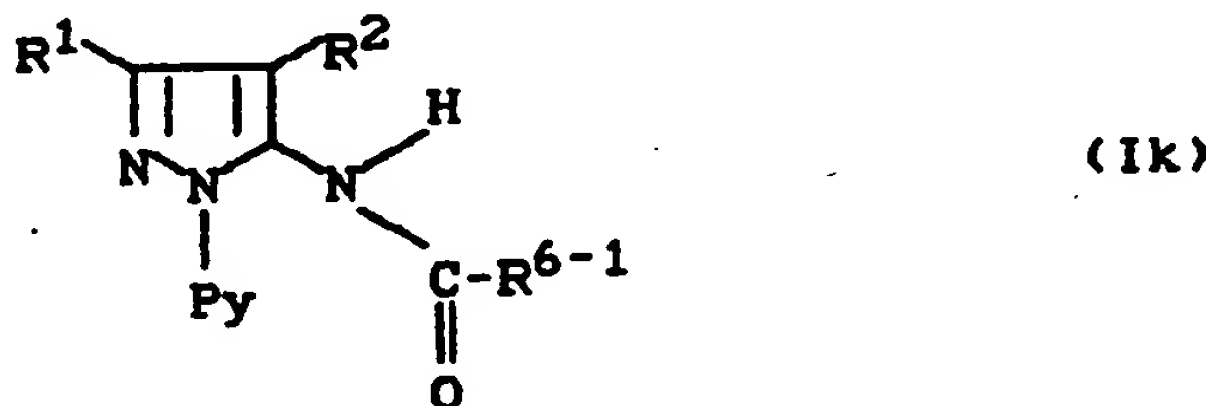
gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungs-  
mittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines  
Säurebindemittels umgesetzt,

20

oder man erhält

k) die erfindungsgemäßen 5-Amino-1-pyridyl-pyrazol-  
Derivate der Formel (Ik),

25



30

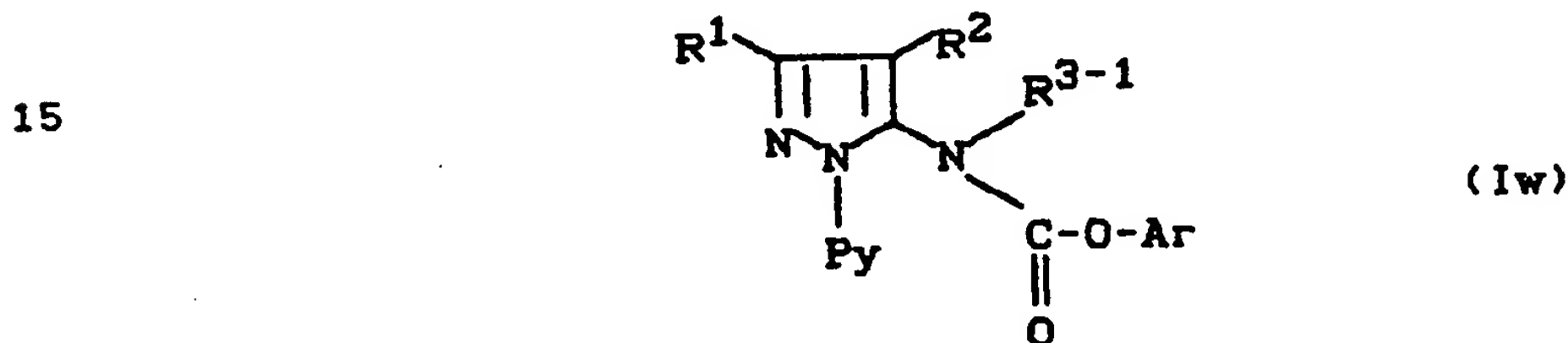
in welcher

35

$\text{R}^{6-1}$  für Alkoxy, Alkylthio, für gegeben nfalls sub-  
stituiertes Aryloxy, für gegeb nfalls sub-

5           stituiertes Arylthio, für Alkylamino, Di-  
alkylamino oder für gegebenenfalls substi-  
tuiertes Arylamino steht, und

10            $R^1$ ,  $R^2$  und Py die oben angegebene Bedeutung haben,  
wenn man (Bis)Carbamate der Formel (Iw),



20           in welcher

25            $R^{3-1}$  für Wasserstoff oder für einen Rest  $\begin{array}{c} O \\ || \\ -C-O-Ar \end{array}$   
steht, wobei

Ar für gegebenenfalls substituiertes Aryl steht  
und

30            $R^1$ ,  $R^2$  und Py die oben angegebene Bedeutung haben,

mit Verbindungen der Formel (X),

35                            $R^{6-1} - H$                            (X)

in welcher



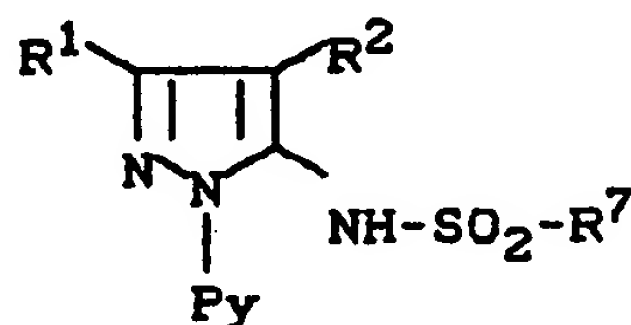
5  $R^{6-1}$  die oben angegebene Bedeutung hat,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungs-  
mittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines basi-  
schen Katalysators umgesetzt,

10 oder man erhält

1) Salze von erfindungsgemäßen 5-Sulfonamido-pyrazol-Derivaten der Formel (Ix),

15 wenn man 5-Sulfonamido-pyrazole der Formel (Ix),



(Ix)

in welcher

25  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^7$  und Py die oben angegebene Bedeutung haben,

entweder mit Salzen der Formel (XI),



(XI)

in welcher

35 M für ein Äquivalent eines anorganischen oder organischen Kations steht und

$G^{\ominus}$  für ein Äquivalent eines geeigneten Gegenions steht,

5 oder mit primären, sekundären oder tertiären Aminen  
gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels  
am Stickstoff der Sulfonamidgruppe ein Salz bildet.

Schließlich wurde gefunden, daß die neuen 5-Amino-1-pyri-  
10 dyl-pyrazole der allgemeinen Formel (I) herbizide, insbe-  
sondere auch selektiv-herbizide Eigenschaften besitzen.

Überraschenderweise zeigen die erfindungsgemäßen 5-Amino-  
1-pyridyl-pyrazole der allgemeinen Formel (I) neben einer  
15 deutlich verbesserten allgemein-herbiziden Wirksamkeit  
gegenüber Schadpflanzen auch eine erheblich verbesserte  
Verträglichkeit gegenüber wichtigen Kulturpflanzen als die  
aus dem Stand der Technik bekannten 5-Amino-1-aryl-pyra-  
zole, wie beispielsweise das 4-Cyano-5-propionamido-1-  
20 (2,3,4-trichlorphenyl)-pyrazol, welche chemisch und wir-  
kungsgemäß naheliegende Verbindungen sind.

Die erfindungsgemäßen 5-Amino-1-pyridyl-pyrazole sind  
durch die Formel (I) allgemein definiert. Bevorzugt sind  
25 Verbindungen der Formel (I), bei welchen

R<sup>1</sup> für Wasserstoff oder für geradkettiges oder ver-  
zweigtes Alkyl mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen steht,

30 R<sup>2</sup> für Wasserstoff, Nitro, Nitroso, Fluor, Chlor, Brom,  
Iod oder für einen Rest -C-R<sup>5</sup> steht, wobei





5  $R^5$  für Wasserstoff, Hydroxy, geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, für jeweils geradkettiges oder verzweigtes Alkenyl, Alkynyl, Alkoxyalkyl, Alkylthioalkyl, Alkoxy, Alkylthio, Alkylamino, Dialkylamino oder Halogenalkyl mit jeweils bis zu 4 Kohlenstoffatomen in den einzelnen Alkylteilen und im Fall des Halogenalkyl mit bis zu 9 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen steht, außerdem für gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden durch Halogen, 15  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl oder  $C_1$ - $C_4$ -Halogenalkyl substituiertes Cycloalkyl mit 3 bis 7 Kohlenstoffatomen, sowie für jeweils gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden substituiertes Phenyl, Phenoxy, Phenylthio oder Phenylamino steht, wobei 20 als Phenylsubstituenten jeweils in Frage kommen: Halogen, jeweils geradkettiges oder verzweigtes Alkyl, Alkoxy mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und Halogenalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und 1 bis 9 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen,

25

$R^3$  für Wasserstoff, für einen Rest  $-C-R^6$

||

X

oder für einen Rest  $-S(O)_n-R^7$  steht,

30

~~$R^4$  für Wasserstoff, für einen Rest  $-C-R^6$  oder für~~

||

X

in n R st  $-S(O)_n-R^7$  st ht, für g radkettiges oder

35

- 5 verzweigtes Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen  
steht, oder für den Fall, daß  $R^3$  für einen Rest  
-SO<sub>2</sub>-R<sup>7</sup> steht auch für ein salzartig gebundenes  
Äquivalent eines Alkali- oder Erdalkali- oder  
Übergangsmetallkations oder für ein gegebenenfalls  
10 substituiertes Ammoniumion steht, wobei
- R<sup>6</sup> für Wasserstoff, für geradkettiges oder verzweigtes  
Alkyl mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, für jeweils  
geradkettiges oder verzweigtes Alkenyl oder Alkin-  
15 yl mit jeweils 2 bis 4 Kohlenstoffatomen, für  
jeweils geradkettiges oder verzweigtes Alkoxyalkyl,  
Alkylthioalkyl, Alkoxy, Alkylthio, Alkylamino,  
Dialkylamino oder Halogenalkyl mit jeweils 1 bis  
4 Kohlenstoffatomen in den einzelnen Alkylteilen  
20 und im Fall des Halogenalkyl mit bis 9 gleichen  
oder verschiedenen Halogenatomen steht, außerdem  
für gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich  
oder verschieden durch Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl oder  
C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkyl substituiertes Cycloalkyl mit  
25 3 bis 7 Kohlenstoffatomen, sowie für jeweils  
gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder  
verschieden substituiertes Phenyl, Phenoxy, Phenyl-  
thio oder Phenylamino steht, wobei als Phenylsub-  
stituenten jeweils in Frage kommen: Halogen,  
30 jeweils geradkettiges oder verzweigtes Alkyl,  
Alkoxy mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und  
Halogenalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und 1  
bis 9 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen,
- 35 R<sup>7</sup> für jeweils geradkettiges oder verzweigtes Alkyl  
oder Halogenalkyl mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoff-

- 5 atomen und gegebenenfalls 1 bis 9 gleichen oder  
verschiedenen Halogenatomen oder für gegebenenfalls  
einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden  
substituiertes Phenyl steht, wobei als  
Phenylsubstituenten in Frage kommen: Halogen,  
10 jeweils geradkettiges oder verzweigtes Alkyl,  
Alkoxy mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und  
Halogenalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und 1  
bis 9 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen,  
15 x für Sauerstoff oder Schwefel steht,  
n für eine Zahl 0, 1 oder 2 steht und  
20 Py für jeweils einfach oder mehrfach, gleich oder  
verschieden substituiertes 2-Pyridyl, 3-Pyridyl  
oder 4-Pyridyl steht, wobei als Substituenten in  
Frage kommen: Cyano, Nitro, Halogen, jeweils gerad-  
kettiges oder verzweigtes Alkyl, Alkoxy oder Al-  
25 koxycarbonyl mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen  
im Alkylteil, jeweils geradkettiges oder verzweig-  
tes Halogenalkyl oder Halogenalkoxy mit jeweils 1  
bis 4 Kohlenstoffatomen und 1 bis 9 gleichen oder  
verschiedenen Halogenatomen oder ein Rest  
30  $-S(O)_m-R^9$ , wobei  
R<sup>9</sup> für Amino, für jeweils geradkettiges oder verzweig-  
tes Alkyl, Alkylamino oder Dialkylamino mit jeweils 1 bis  
4 Kohlenstoffatomen in den einzelnen Alkylteilen  
oder für Halogenalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen  
35 und mit 1 bis 9 gleich n der verschiedenen  
Halogenatomen steht und  
m für eine Zahl 0, 1 oder 2 steht.

07.05.85

60  
- 4~

3520330

Besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel (I),  
5 bei welchen

$R^1$  für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl,  
n-, i-, s- oder t-Butyl steht,

10  $R^2$  für Wasserstoff, Nitro, Nitroso, Fluor, Chlor,  
Brom, Iod oder für einen Rest  $-C-R^5$  steht, wobei  
||  
O

15  $R^5$  für Wasserstoff, Hydroxy, Methyl, Ethyl, n- oder  
i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Undecyl, Vinyl,  
Allyl, Propargyl, Butenyl, Methoxymethyl, Ethoxy-  
methyl, Methoxyethyl, Ethoxyethyl, Methylthiomethyl,  
20 Methoxy, Ethoxy, Methylthio, Ethylthio, Methyl-  
amino, Ethylamino, Dimethylamino, Trifluormethyl,  
Trichlorethyl, Dichlorfluorethyl, Difluorchlor-  
ethyl, Chlormethyl, Iodmethyl, Brommethyl,  
Dichlormethyl, 1-Chlorethyl, 2-Chlorethyl,  
2-Bromethyl, 2-Chlorpropyl, Heptafluor- n-propyl,  
25 für jeweils gegebenenfalls ein- bis vierfach,  
gleich oder verschieden durch Fluor, Chlor, Brom,  
Methyl oder Trifluormethyl substituiertes Cyclopro-  
pyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl, für jeweils  
gegebenenfalls ein- bis dreifach, gleich oder  
30 verschieden durch Methyl, Methoxy, Chlor oder  
Trifluormethyl substituiertes Phenyl, Phenoxy,  
Phenylthio oder Phenylamino steht,

35  $R^3$  für Wasserstoff, für einen Rest  $-C-R^6$  oder für  
||  
X

einen Rest  $-S(O)_n-R^7$  steht,

- 5
- $X$   
 $\parallel$
- 10  $R^4$  für Wasserstoff, für einen Rest  $-C-R^6$  oder für einen Rest  $-S(O)_n-R^7$  steht, für Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl steht oder für den Fall, daß  $R^3$  für einen Rest  $-SO_2-R^7$  steht, auch für ein salzartig gebundenes Äquivalent eines Natrium-, Kalium-, Magnesium-, Calcium-, Barium-, Kupfer-, Zink-, Mangan-, Zinn-, Eisen-, Cobalt- oder Nickelions steht, oder für ein gegebenenfalls
- 15 ein- bis dreifach, gleich oder verschieden durch Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl oder Phenyl substituiertes Ammoniumion steht, wobei
- 20  $R^6$  für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Undecyl, Vinyl, Allyl, Propargyl, Butenyl, Methoxymethyl, Ethoxymethyl, Methoxyethyl, Ethoxyethyl, Methylthiomethyl, Methoxy-, Ethoxy-, Methylthio, Ethylthio, Methylamino, Ethylamino, Dimethylamino, Diethylamino, Trifluor-
- 25 methyl, Trichlorethyl, Dichlorfluorethyl, Difluorchlorethyl, Chlormethyl, Iodmethyl, Brommethyl, Dichlormethyl, 1-Chlorethyl, 2-Chlorethyl, 2-Bromethyl, 3-Chlorpropyl, Heptafluor-n-propyl, für jeweils gegebenenfalls ein- bis vierfach, gleich oder verschieden durch Fluor, Chlor, Brom, Methyl oder
- 30 Trifluormethyl substituiertes Cyclopropyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl, für jeweils gegebenenfalls ein- bis dreifach, gleich oder verschieden durch
- 35 Methyl, Methoxy, Chlor oder Trifluormethyl

07-05-85

62

3520330

- 5 substituiertes Phenyl, Phenoxy, Phenylthio oder Phenylamino steht,
- 10  $R^7$  für Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Chlormethyl, Dichlormethyl, Trichlormethyl, Trifluormethyl oder für gegebenenfalls ein- bis dreifach, gleich oder verschieden durch Methyl, Methoxy, Chlor oder Trifluormethyl substituiertes Phenyl steht,
- 15 x für Sauerstoff oder Schwefel steht,
- n für eine Zahl 0, 1 oder 2 steht und
- 20 Py für jeweils ein- bis vierfach, gleich oder verschieden substituiertes 2-Pyridyl oder 4-Pyridyl steht, wobei als Substituenten in Frage kommen: Cyano, Nitro, Fluor, Chlor, Brom, Iod, Methyl, Ethyl, n- und i-Propyl, n-, i-, s- und t-Butyl, Methoxy, Ethoxy, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl,
- 25 Trifluormethyl, Trichlormethyl, Dichlorfluormethyl, Difluorchlormethyl, Chlormethyl, Dichlormethyl, Difluormethyl, Pentafluorethyl, Tetrafluorethyl, Trifluorchlorethyl, Trifluorethyl, Difluordichlorethyl, Trifluordichlorethyl, Pentachlorethyl,
- 30 Trifluormethoxy, Trichlormethoxy, Dichlorfluormethoxy, Difluorchlormethoxy, Chlormethoxy, Dichlormethoxy, Difluormethoxy, Pentafluorethoxy, Tetrafluorethoxy, Trifluorchlorethoxy, Trifluor-

35

07.05.85

63

3520330

5        ethoxy, Difluordichlorethoxy, Trifluordichlor-  
ethoxy, Pentachlorethoxy oder ein Rest  $-S(O)_m-R^9$ ,

wobei

10  $R^9$     für Amino, Methylamino, Ethylamino, Dimethylamino,  
Diethylamino, Fluordichlormethyl, Difluormethyl,  
Tetrafluorethyl, Trifluorchlorethyl, Trifluor-  
methyl, Methyl oder Ethyl steht und

15  $m$      für eine Zahl 0, 1 oder 2 steht.

Im einzelnen seien außer den bei den Herstellungs-  
beispielen genannten Verbindungen die folgenden 5-  
Amino-1-pyridyl-pyrazole der allgemeinen Formel (I)  
20 genannt:

25

30

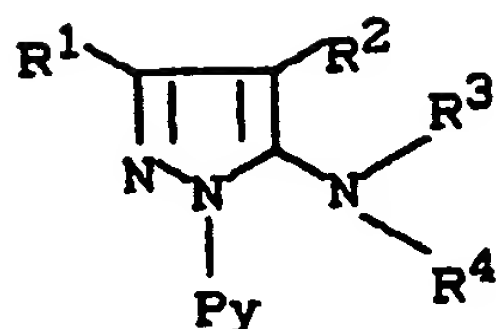
35

07-05-85

64

3520330

5



(I)

10 Tabelle 1:

	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	Py
15	H	NO <sub>2</sub>	H	H	
20	H	NO <sub>2</sub>	-CO-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	
	H	Cl	H	H	
25	H	Cl	-CO-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	
30	H	NO <sub>2</sub>	-CO-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	
35	H	NO <sub>2</sub>	H	H	



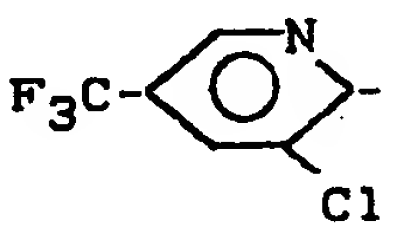
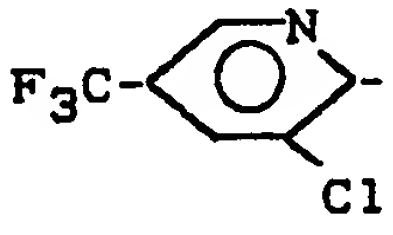
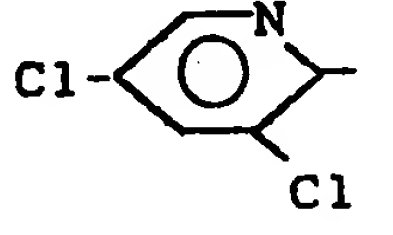
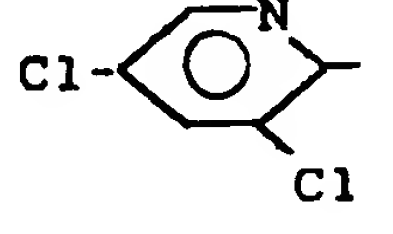
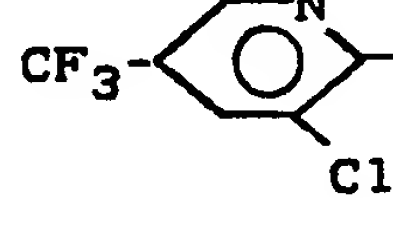
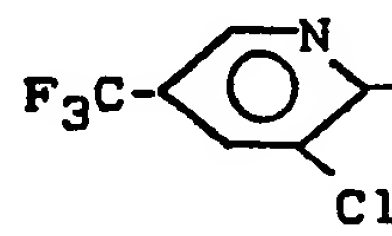
07-06-13

65

3520330

5

Tabelle 1 (Fortsetzung)

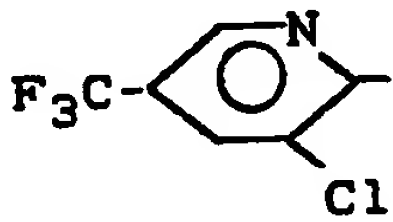
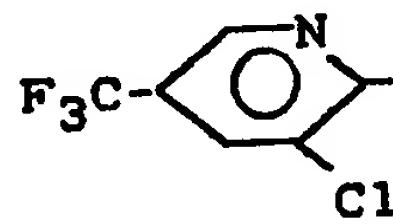
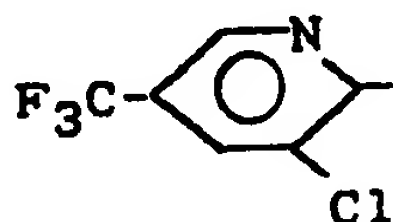

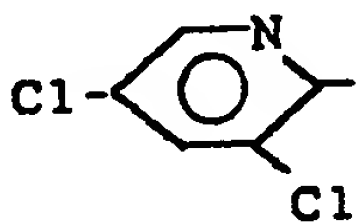
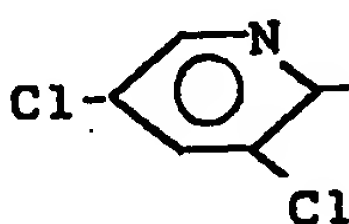
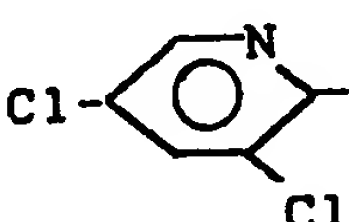
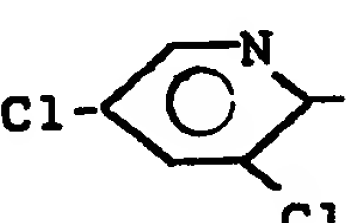
	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	Py
10	H	NO <sub>2</sub>	-CO-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	
15	H	-CO-OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	H	
20	H	-CO-OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	H	
25	H	NO <sub>2</sub>	-CO-CHCl <sub>2</sub>	H	
30	H	NO <sub>2</sub>	-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -n	H	
35	H	NO <sub>2</sub>	H	H	

07-06-85

66

3520330

5  
Tabelle 1 (Fortsetzung)

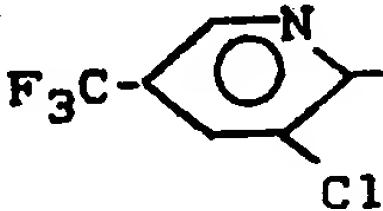
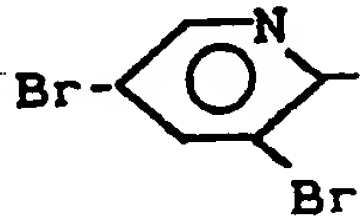
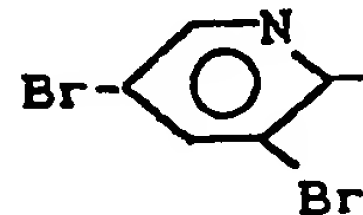
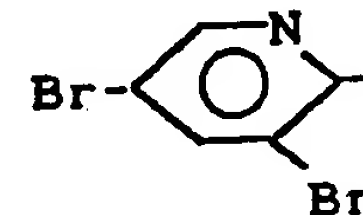
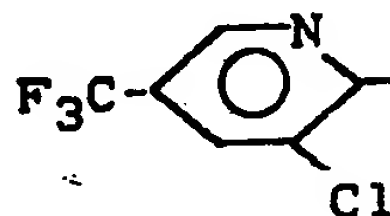
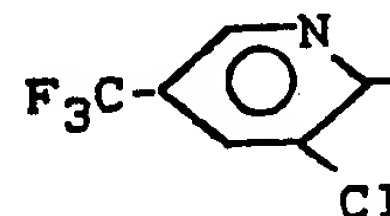
	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	Py
10	CH <sub>3</sub>	NO <sub>2</sub>	H	H	
15	H	NO <sub>2</sub>	-CO-OCH <sub>3</sub>	H	
20	H	NO <sub>2</sub>	-CO-NH-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -i	H	
	H	NO <sub>2</sub>	-CO-O- 	H	
25	H	NO <sub>2</sub>	-CO-NH-CH <sub>3</sub>	H	
30	H	NO <sub>2</sub>	-SO <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	H	
35	H	NO <sub>2</sub>	-SO <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	-SO <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	

07-05-85

67

3520330

5 Tabelle 1 (Fortsetzung)

	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	Py
10	H	NO <sub>2</sub>	-CO-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -n	
15	H	NO <sub>2</sub>	H	H	
20	H	NO <sub>2</sub>	H	H	
	H	-CO-OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	H	
25	CH <sub>3</sub>	-CO-OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	H	
30	CH <sub>3</sub>	NO <sub>2</sub>	-CO-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	

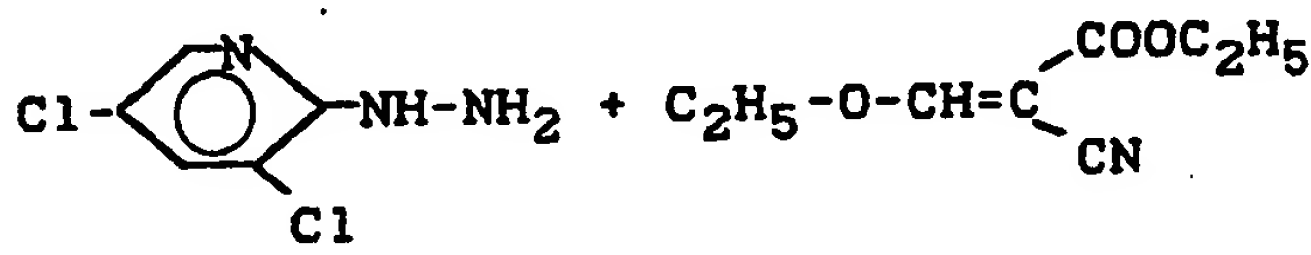
07-08-85

68

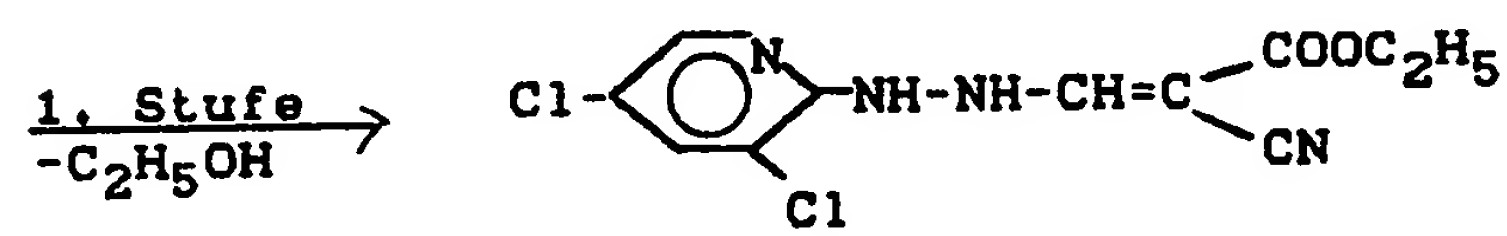
3520330

5 Verwendet man beispielsweise N-(3,5-Dichlorpyrid-2-yl)-hydrazin und Ethoxymethylenmalonsäuremonoethyl-esternitril als Ausgangsstoffe, so läßt sich der Reaktionsablauf des erfindungsgemäßen Verfahrens (a) durch das folgende Formelschema darstellen:

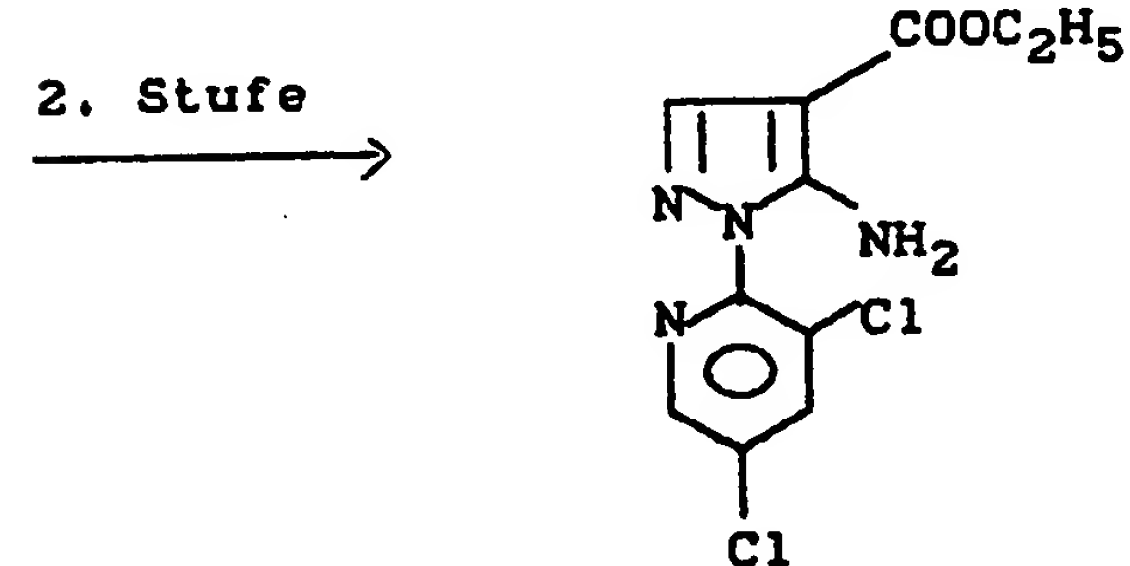
10



15



20



25

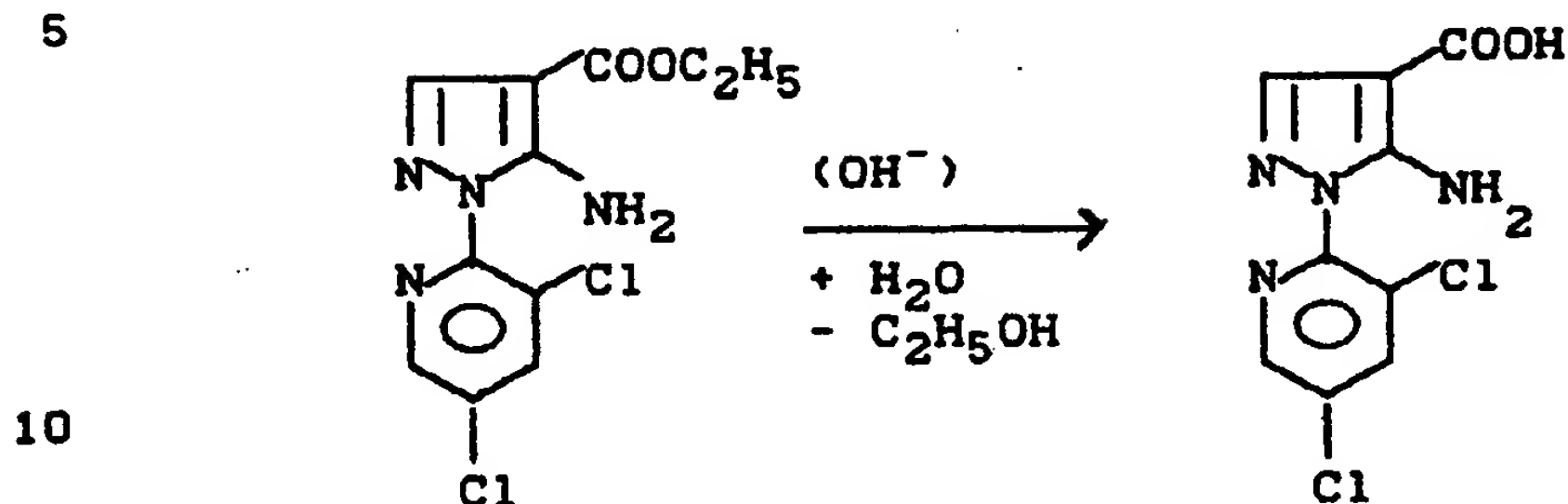
30 Verwendet man beispielsweise 5-Amino-1-(3,5-dichlorpyrid-2-yl)-4-ethoxycarbonyl-pyrazol als Ausgangsstoff, so läßt sich der Reaktionsablauf des erfindungsgemäßen Verfahrens (b) durch das folgende Formelschema darstellen:

35

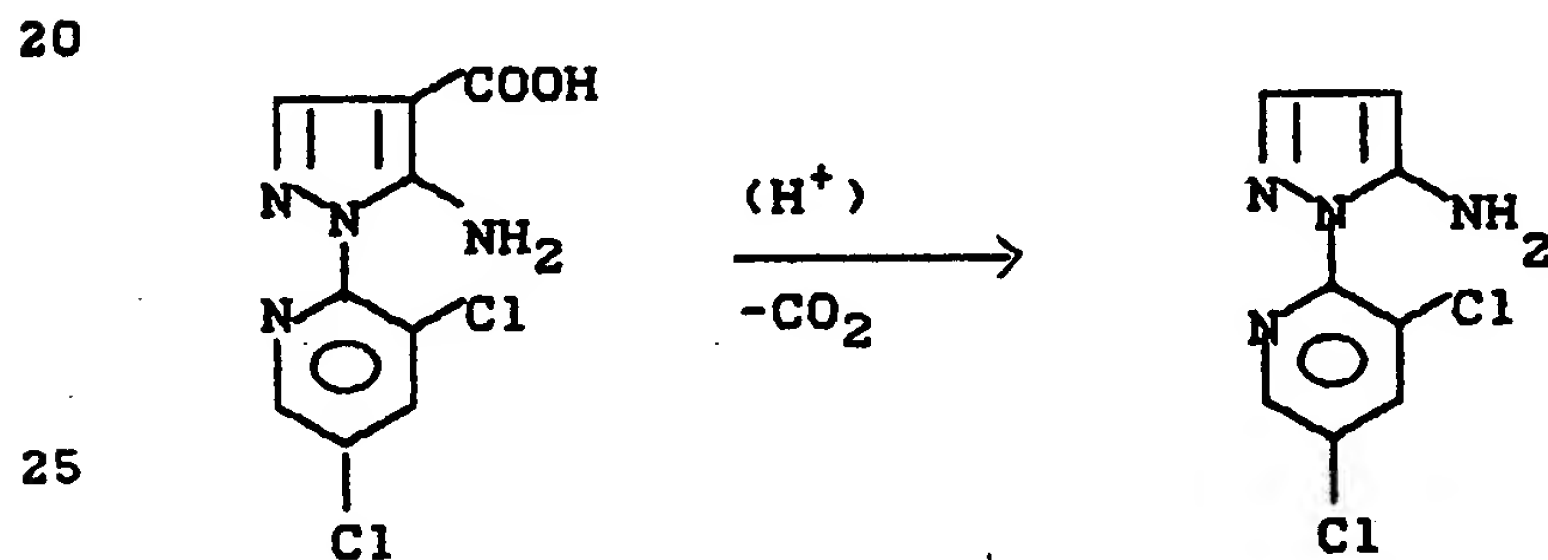
07-08-15

69

3520330

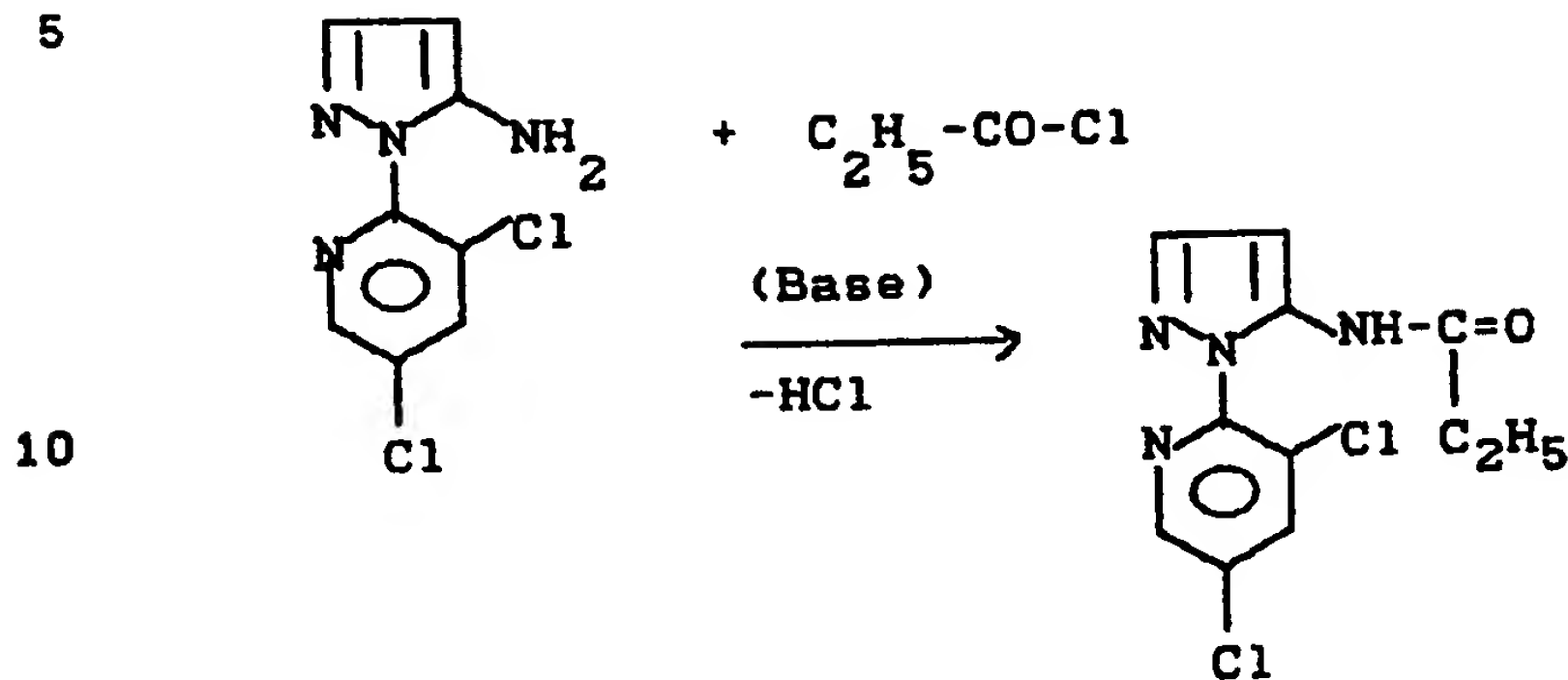


Verwendet man beispielsweise 5-Amino-1-(3,5-dichlor-  
 15 pyrid-2-yl)-pyrazol-4-carbonsäure als Ausgangsstoff ,  
 so läßt sich der Reaktionsablauf des erfindungsgemäßen  
 Verfahrens (c) durch das folgende Formelschema darstel-  
 len:



Verwendet man beispielsweise 5-Amino-1-(3,5-  
 30 dichlorpyrid-2-yl)-pyrazol und Propionylchlorid als  
 Ausgangsstoffe, so läßt sich der Reaktionsablauf des  
 erfindungsgemäßen Verfahrens (d) durch das folgende  
 Formelschema darstellen:

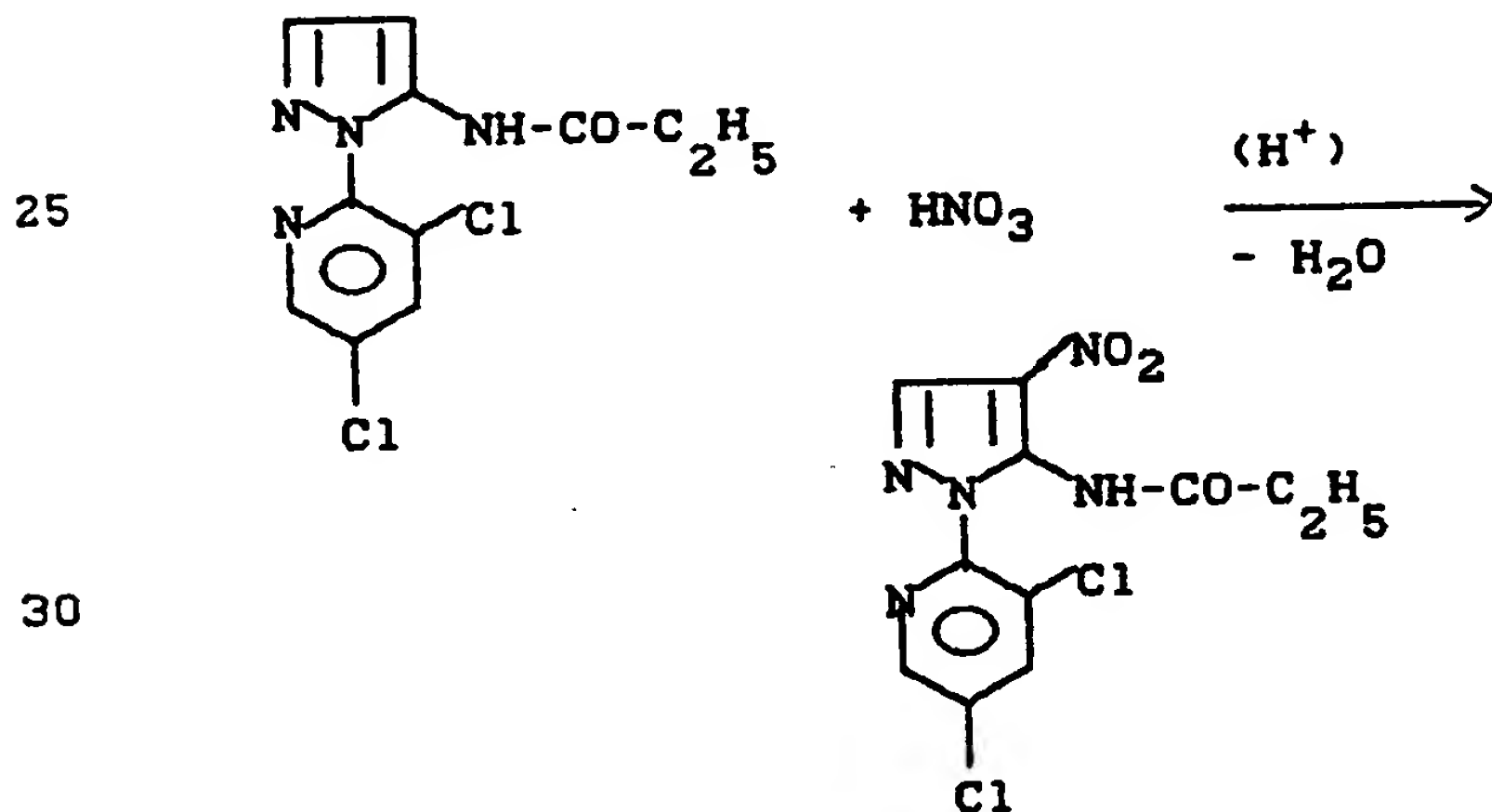
35



15

Verwendet man beispielsweise 1-(3,5-Dichlorpyrid-2-yl)-5-propionamido-pyrazol und Salpetersäure als Ausgangsstoffe, so läßt sich der Reaktionsablauf des erfindungsgemäßen Verfahrens (e) durch das folgende Formelschema darstellen:

20



35

07.05.55

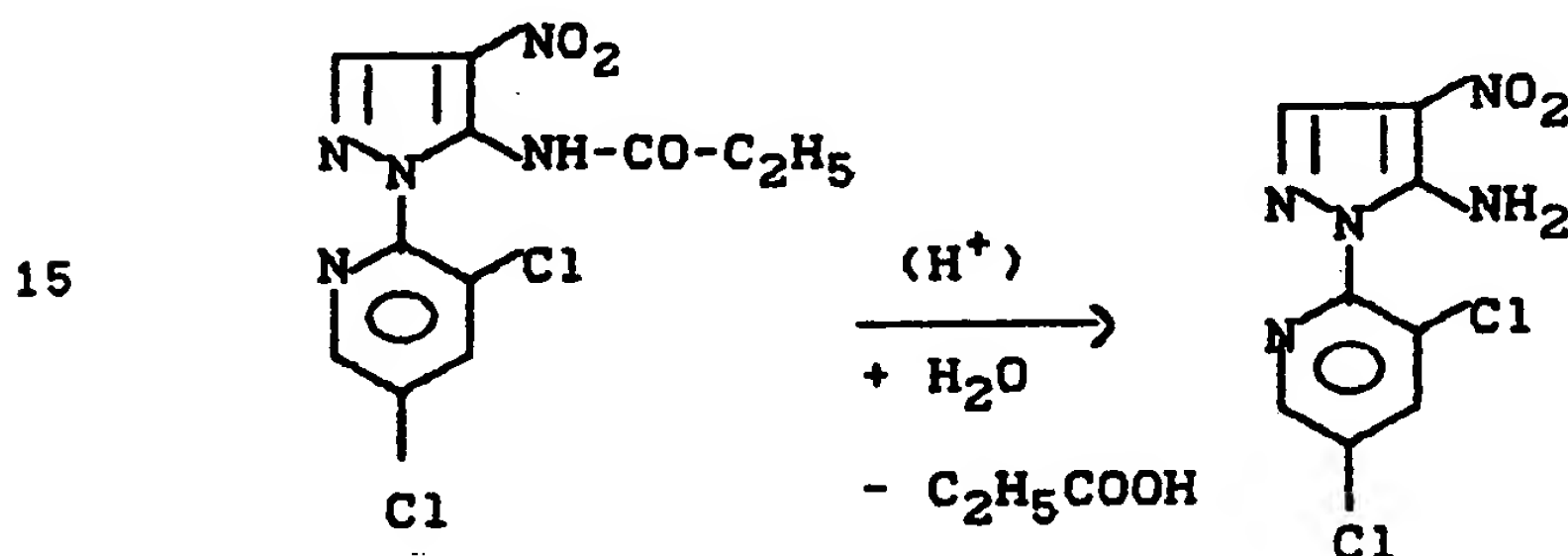
3520330

71

- 80 -

5 Verwendet man beispielsweise 1-(3,5-Dichlor-pyrid-2-yl)-4-nitro-5-propionamido-pyrazol als Ausgangsstoff, so läßt sich der Reaktionsablauf des erfindungsgemäßen Verfahrens (f) durch das folgende Formelschema darstellen:

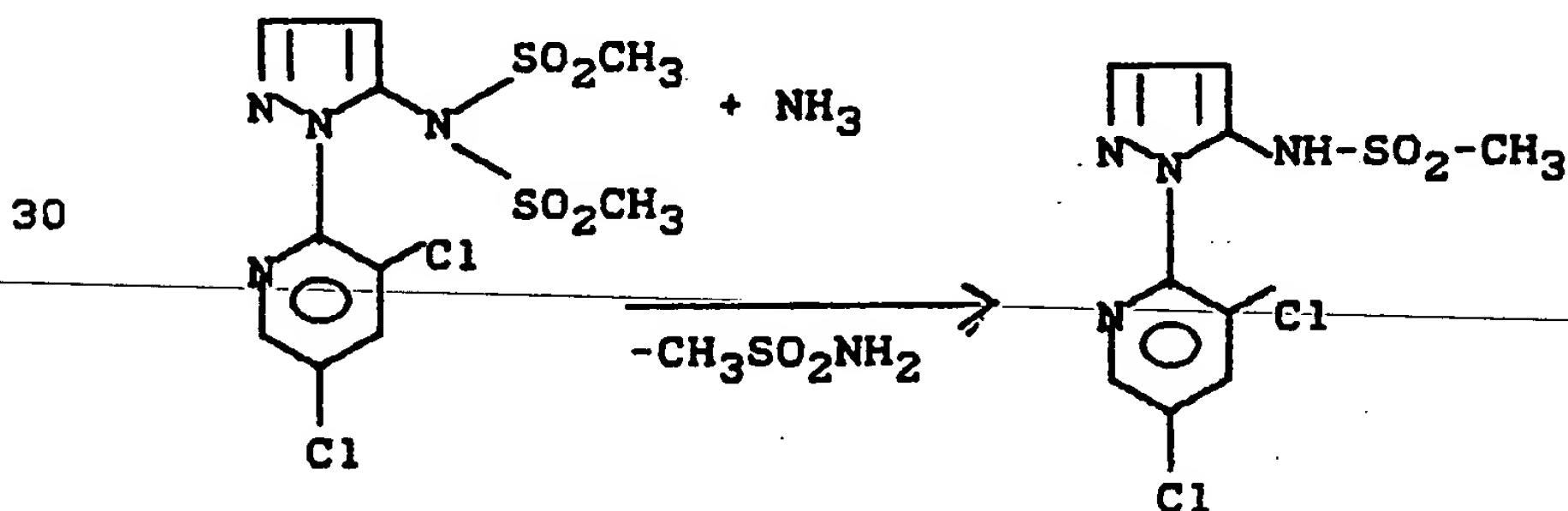
10



20

Verwendet man beispielsweise 5-[N,N-Bis(methansulfon)-amido]-1-(3,5-dichlorpyrid-2-yl)-pyrazol und Ammoniak als Ausgangsstoffe, so läßt sich der Reaktionsablauf des erfindungsgemäßen Verfahrens (g) durch das folgende

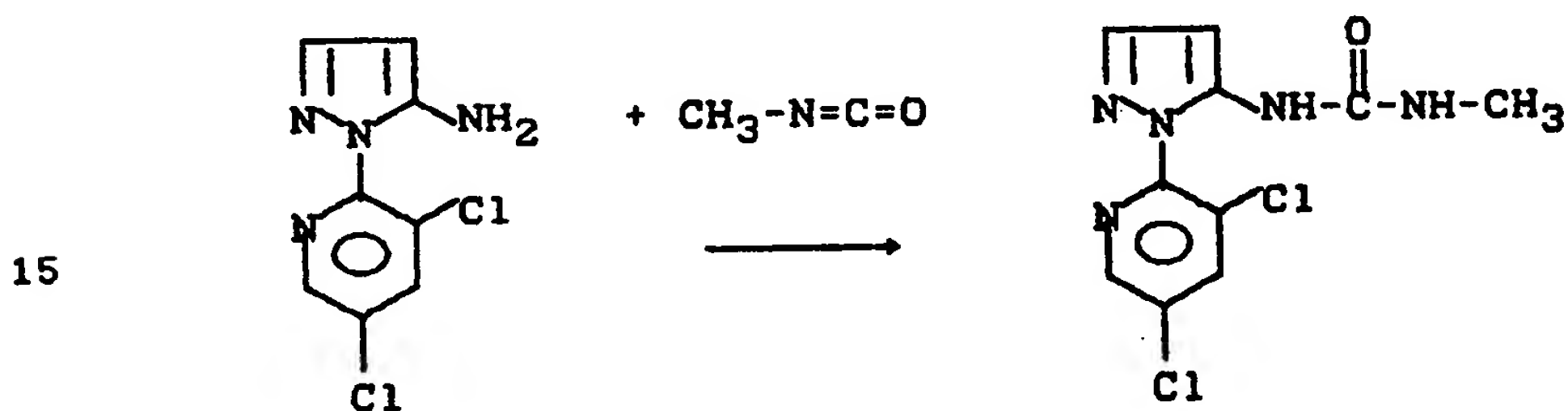
25 Formelschema darstellen:



35

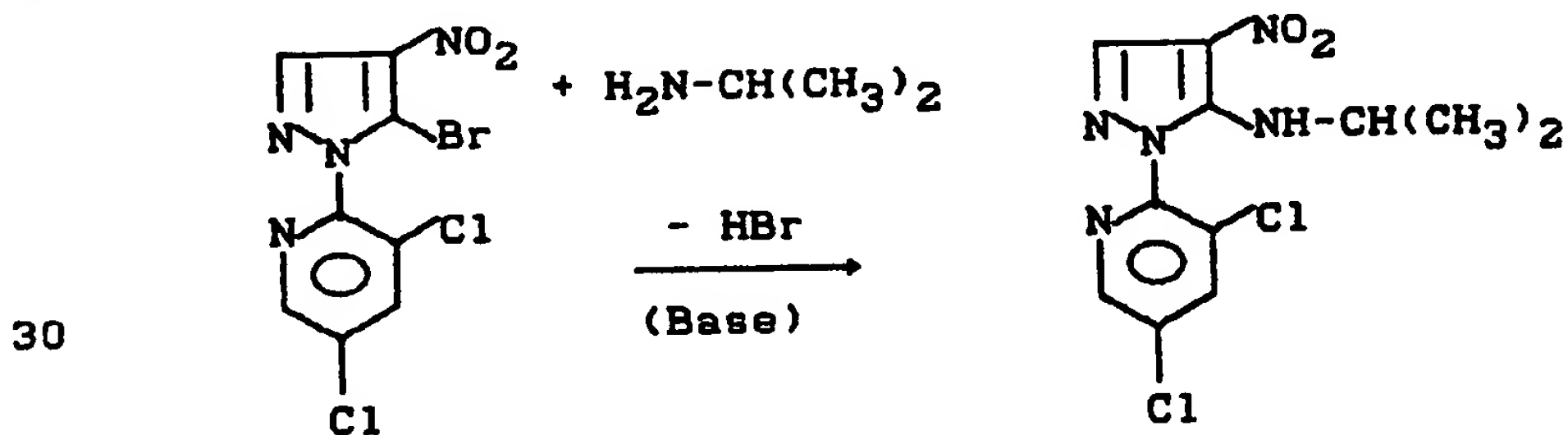
5 Verwendet man beispielsweise 5-Amino-1-(3,5-dichlor-pyrid-2-yl)-pyrazol und Methylisocyanat als Ausgangsstoffe, so läßt sich der Reaktionsablauf des erfindungsgemäßen Verfahrens (h) durch das folgende Formelschema darstellen:

10



20 Verwendet man beispielsweise 5-Brom-4-nitro-1-(3,5-dichlorpyrid-2-yl)-pyrazol und Isopropylamin als Ausgangsstoffe, so läßt sich der Reaktionsablauf des erfindungsgemäßen Verfahrens (i) durch das folgende Formelschema darstellen:

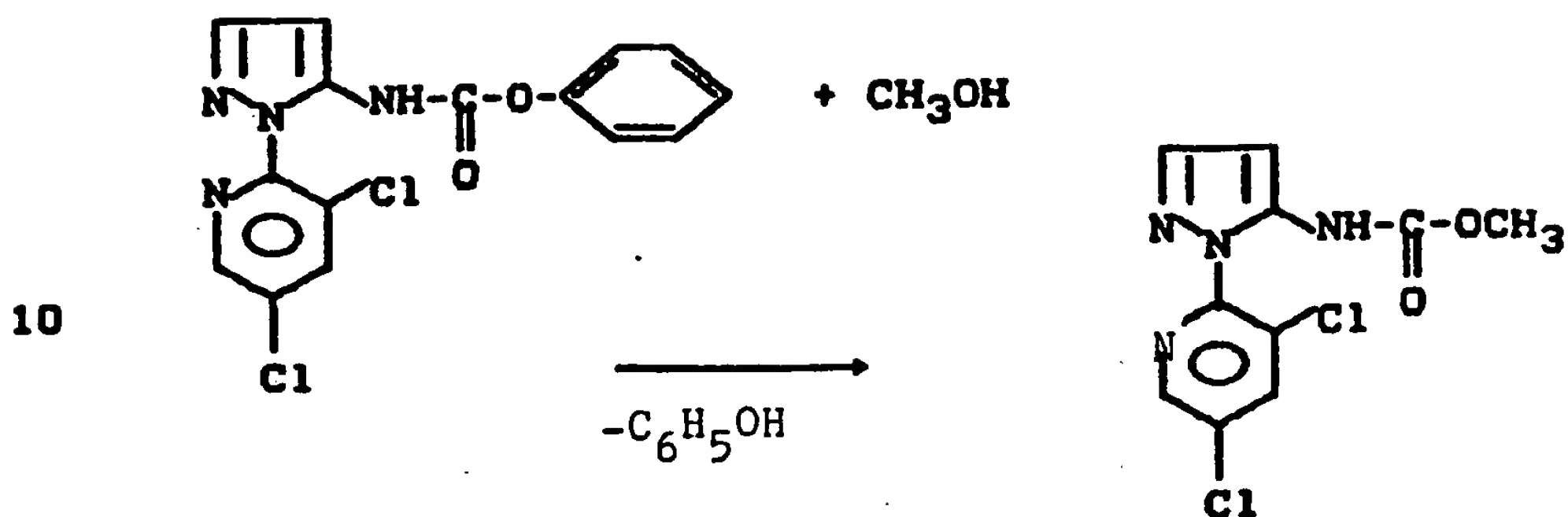
25



35 Verwendet man beispielsweise 5-Phenoxycarbonylamino-1-(3,5-dichlorpyrid-2-yl)-pyrazol und Methanol als Ausgangsstoff, so läßt sich das erfindungsgemäße Verfahren (k) durch das folgende Formelschema darstellen:

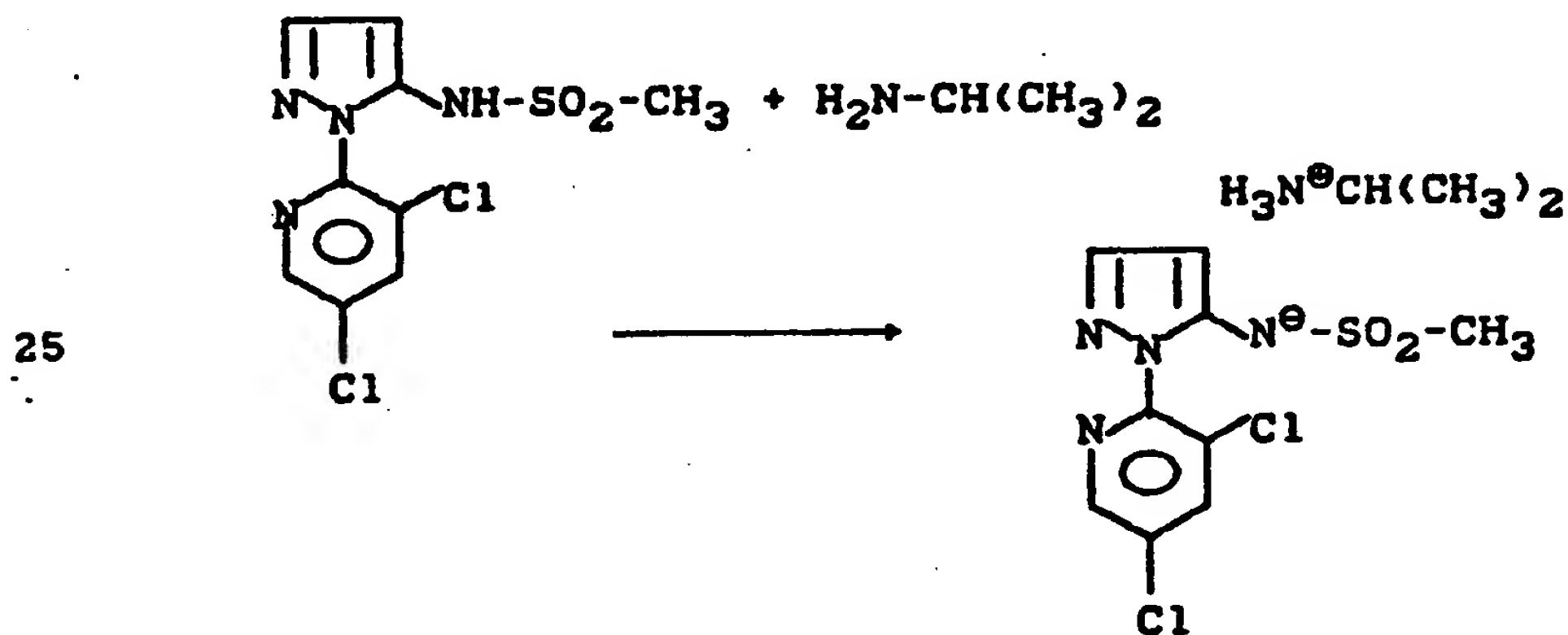


5



15 Verwendet man beispielsweise 1-(3,5-Dichlorpyridid-  
2-yl)-5-methansulfonamido-pyrazol und Isopropylamin als  
Ausgangsstoffe, so läßt sich der Reaktionsablauf des er-  
findungsgemäßen Verfahrens (1) durch das folgende For-  
melschema darstellen:

20



30

Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens  
(a) als Ausgangsstoffe benötigten Pyridylhydrazine sind  
durch die Formel (II) allgemein definiert. In dieser  
Formel (II) steht Py vorzugsweise für diejenigen Reste,

35

5 die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Stoffe der Formel (I) als bevorzugt für diesen Substituenten genannt wurden.

Die Pyridylhydrazine der Formel (II) sind bekannt  
 10 (vgl. z.B. US-PS 4.127.575; US-PS 3.609.158; DE-OS 25 58 399; J.Chem.Soc.C., 1971, 167-174) oder lassen sich nach prinzipiell bekannten Verfahren in einfacher analoger Weise herstellen, z.B. wenn man Halogenpyridine der Formel (XII),

15

Py - Hal

(XII)

in welcher

20 Py die oben angegebene Bedeutung hat und

Hal für Halogen, insbesondere für Fluor, Chlor oder Brom steht,

25 mit Hydrazinhydrat gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels wie beispielsweise Pyridin oder Dioxan bei Temperaturen zwischen 0°C und 150°C umgesetzt, oder wenn man beispielsweise Aminopyridine der Formel (XIII),

30

Py - NH<sub>2</sub>

(XIII)

in welcher

35

07-05-85

3520330

75

- 70 -

5 Py die oben angegebene Bedeutung hat,

in bekannter Weise, z.B. mit Natriumnitrit in Gegenwart einer Säure, wie beispielsweise Schwefelsäure, diazotiert und anschließend ebenfalls in bekannter Weise  
10 die so erhältlichen Diazoniumsalze beispielsweise mit Zinn-II-chlorid in Gegenwart einer Säure, wie beispielsweise Salzsäure, bei Temperaturen zwischen -20°C und +80°C reduziert.

15 Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (a) weiterhin als Ausgangsstoffe benötigten Acrylnitril-Derivate sind durch die Formel (III) allgemein definiert. In dieser Formel (III) stehen  $R^1$  und  $R^2$  vorzugsweise für diejenigen Reste, die bereits im Zusammen-  
20 hang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Stoffe der Formel (I) als bevorzugt für  $R^1$  und  $R^2$  genannt wurden. A steht vorzugsweise für Chlor, Brom, Hydroxy, Methoxy, Ethoxy oder Dimethylamino.

25 Die Acrylnitril-Derivate der Formel (III) sind bekannt (vgl. DE-OS 31 29 429, DE-OS 32 06 878, EP 34 945; J.Chem.Soc.D 1255; 1970, Can.J.Chem. 48, 2104-2109 (1970); J.Heterocyclic Chem. 19, 1267-1273 (1982); Can. J.Chem. 51, 1239-1244 (1973)) oder können nach be-  
30 kannten Verfahren in einfacher analoger Weise erhalten werden.

Die Halogenpyridine der Formel (XII) und die Amino-  
pyridine der Formel (XIII) sind allgemein bekannte  
35 Verbindungen der organischen Chemie.

5 Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens  
(b) als Ausgangsstoffe benötigten 4-Alkoxycarbonyl-5-  
amino-pyrazole sind durch die Formel (Ir) allgemein de-  
finiert. In der Formel (Ir) stehen  $R^1$  und Py vorzugs-  
weise für diejenigen Reste, die bereits im Zusammenhang  
10 mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Stoffe der  
Formel (I) als bevorzugt für diese Substituenten genannt  
wurden.  $R^8$  steht vorzugsweise für geradkettiges oder  
verzweigtes Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen,  
insbesondere für Methyl oder Ethyl.

15

Die 4-Alkoxycarbonyl-5-amino-pyrazole der Formel (Ir)  
sind erfindungsgemäße Verbindungen und erhältlich mit  
Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens (a).

20 Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens  
(c) als Ausgangsstoffe benötigten 5-Amino-1-pyridyl-  
pyrazol-Derivate sind durch die Formel (Ib) allgemein  
definiert. In dieser Formel (Ib) stehen  $R^1$  und Py vor-  
zugsweise für diejenigen Reste, die bereits im Zusammen-  
25 hang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Stoffe  
der Formel (I) als bevorzugt für diese Substituenten  
genannt wurden.

30 Die 5-Amino-1-pyridyl-pyrazol-Derivate der Formel (Ib)  
sind erfindungsgemäße Verbindungen und erhältlich mit  
Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens (b).

35 Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens  
(d) als Ausgangsstoff benötigten 5-Amino-1-pyridyl-py-  
razole sind durch die Formel (Is) allgemein definiert.

5 In dieser Formel (Is) stehen  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  und Py vorzugsweise für diejenigen Reste, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Stoffe der Formel (I) als bevorzugt für diese Substituenten genannt wurden.

10

Die 5-Amino-1-pyridyl-pyrazole der Formel (Is) sind erfindungsgemäße Verbindungen.

5-Amino-1-pyridyl-pyrazole der Formel (Is), bei welchen  
15  $R^3$  für Wasserstoff steht, sind erhältlich mit Hilfe der erfindungsgemäßen Verfahren (a), (b), (c), (e) oder (f).  
5-Amino-1-pyridyl-pyrazole der Formel (Is), in welchen  $R^3$  verschieden von Wasserstoff ist, sind erhältlich mit Hilfe der erfindungsgemäßen Verfahren (e), (f), (g) oder  
20 (h).

Außerdem können 5-Amino-1-pyridyl-pyrazole der Formel (Id), welche beispielsweise nach dem erfindungsgemäßen Verfahren (d- $\alpha$ ) hergestellt werden, im erfindungsgemäßen  
25 Verfahren (d- $\gamma$ ) als Ausgangsstoffe eingesetzt werden.

Setzt man die mit Hilfe der erfindungsgemäßen Verfahren (d- $\alpha$ ), (d- $\beta$ ) oder (d- $\gamma$ ) erhaltenen mono-alkylierten, -acylierten, -sulfenylierten, -sulfinylierten oder -sulfonylierten Verbindungen erneut nach einem dieser Ver-  
30 fahren um, erhält man die entsprechenden disubstituier-  
ten Verbindungen.

35

5 Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens  
(d) weiterhin benötigten Verbindungen sind durch die  
Formel (V), (Va) und (Vb) allgemein definiert. In den  
Formeln (V), (Va) und (Vb) stehen  $R^8$  vorzugsweise für  
geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 6 Koh-  
10 lenstoffatomen und  $R^6$ ,  $R^7$ , X und n vorzugsweise für  
diejenigen Reste, die bereits im Zusammenhang mit der  
Beschreibung der erfindungsgemäßen Stoffe der Formel (I)  
als bevorzugt für diese Substituenten genannt wurden,  
 $A^1$  steht vorzugsweise für Chlor oder Brom oder für einen

15

O  
||

Rest  $R^6-C-O$ ,  $A^2$  steht bevorzugt für Chlor oder Brom  
und  $A^3$  steht bevorzugt für Chlor, Brom, Jod,  
p-Toluolsulfonyloxy oder Methoxysulfonyloxy.

20

Die Verbindungen der Formeln (V), (Va) und (Vb) sind  
allgemein bekannte Verbindungen der organischen Chemie.

Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens  
25 (e) als Ausgangsstoffe benötigten 5-Amino-1-pyridyl-  
pyrazole sind durch die Formel (It) allgemein definiert.  
In dieser Formel (It) stehen  $R^1$ ,  $R^3$ ,  $R^4$  und Py vorzugs-  
weise für diejenigen Reste, die bereits im Zusammenhang  
mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Stoffe der  
30 Formel (I) als bevorzugt für diese Substituenten genannt  
wurden.

Die 5-Amino-1-pyridyl-pyrazole der Formel (It) sind  
erfindungsgemäß Verbindungen und erhältlich mit Hilfe  
35 d r erfindungsgemäßen Verfahren (a), (c), (d), (g), (i)  
oder (k).

5 Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens  
(e) weiterhin als Ausgangsstoffe benötigten elektro-  
philen Agenzien sind durch die Formel (VI) allgemein  
definiert. In dieser Formel (VI) steht  $R^{2-1}$  vorzugsweise  
für Chlor, Brom, Nitroso, Nitro, für Formyl, Alkanoyl  
10 mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen im Alkylteil oder  
für gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder  
verschieden substituiertes Benzoyl, wobei als Substi-  
tuenten in Frage kommen: Halogen, insbesondere Fluor,  
Chlor oder Brom, jeweils geradkettiges oder verzweigtes  
15 Alkyl, Alkoxy mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen,  
insbesondere für Methyl oder Methoxy, Halogenalkyl mit  
1 bis 4 Kohlenstoffatomen und 1 bis 9 gleichen oder  
verschiedenen Halogenatomen, insbesondere Trifluor-  
methyl.

20

$A^4$  steht vorzugsweise für Halogen, insbesondere für  
Chlor oder Brom, für Hydroxy, für Alkyl- oder Aryl-  
sulfonyloxy, für Alkanoyloxy oder Aroyloxy. Weiter-  
hin verwendbare elektrophile Reagenzien sind Sul-  
25 furylchlorid, Phosphoroxychlorid/Dimethylformamid,  
Nitriersäure und andere üblicherweise zu elektrophilen  
Substitutionen verwendbare Stoffe.

Die elektrophilen Agenzien der Formel (VI) sind ebenso  
30 wie die weiteren üblichen elektrophilen Reagenzien all-  
gemein bekannte Verbindungen.

Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens  
(f) als Ausgangsstoffe benötigten 5-Acylamino-1-pyridyl-  
35 pyraz 1 sind durch die Formel (Iu) allgemein definiert.

80 07.05.85

3520330

5 In dieser Formel (Iu) stehen  $R^1$ ,  $R^6$  und Py vorzugsweise für diejenigen Reste, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Stoffe der Formel (I) als bevorzugt für diese Substituenten genannt wurden.

10

$R^{2-2}$  steht vorzugsweise für Nitro, Nitroso, Fluor, Chlor, Brom oder Iod,  $R^{4-2}$  steht vorzugsweise für Wasserstoff oder für geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, insbesondere für  
15 Methyl oder Ethyl.

Die 5-Acylamino-1-pyridyl-pyrazole der Formel (Iu) sind erfindungsgemäße Verbindungen und erhältlich mit Hilfe der erfindungsgemäßen Verfahren (d) oder (e).

20

Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (g) als Ausgangsstoffe benötigten 5-Bis-sulfonyl-amino-pyrazole sind durch die Formel (Iv) allgemein definiert. In dieser Formel (Iv) stehen  $R^1$ ,  $R^7$  und Py  
25 vorzugsweise für diejenigen Reste, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Stoffe der Formel (I) als bevorzugt für diese Substituenten genannt wurden.

30 Die 5-Bis-sulfonyl-amino-pyrazole der Formel (Iv) sind erfindungsgemäße Verbindungen und erhältlich mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens (d).

Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (h) als Ausgangsstoffe benötigten 5-Amino-1-pyridyl-pyrazole sind durch die Formel (Is) allgemein definiert.  
35



81 07.08.45

3520330

5 In dieser Formel (Is) stehen  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  und Py vorzugsweise für diejenigen Bedeutungen, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Stoffe der Formel (I) als bevorzugt für diese Substituenten genannt werden.

10

Die 5-Amino-1-pyridyl-pyrazole der Formel (Is) sind erfindungsgemäße Verbindungen. Verbindungen der Formel (Is), bei welchen  $R^3$  für Wasserstoff steht, sind erhältlich mit Hilfe der erfindungsgemäßen Verfahren 15 (a), (b), (c), (e) oder (f).

Verbindungen der Formel (Is), in welchen  $R^3$  verschieden von Wasserstoff ist, sind erhältlich mit Hilfe der erfindungsgemäßen Verfahren (d), (e), (f), (g) oder (h). 20

Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (h) weiterhin als Ausgangsstoffe benötigten Iso(thio)-cyanate sind durch die Formel (VII) allgemein definiert. In dieser Formel (VII) steht X für Sauerstoff oder 25 Schwefel und  $R^{4-3}$  steht, vorzugsweise für geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder für gegebenenfalls ein- bis dreifach, gleich oder verschieden substituiertes Phenyl, wobei als Substituenten in Frage kommen: Halogen, jeweils geradkettiges 30 oder verzweigtes Alkyl oder Alkoxy mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder für Halogenalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und 1 bis 9 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen.  $R^{4-3}$  steht insbesondere für Methyl, Ethyl oder für gegebenenfalls ein- bis dreifach, gleich oder 35 verschieden durch Fluor, Chlor, Methyl, Methoxy oder Trifluormethyl substituiertes Phenyl.

07.08.85

3520330

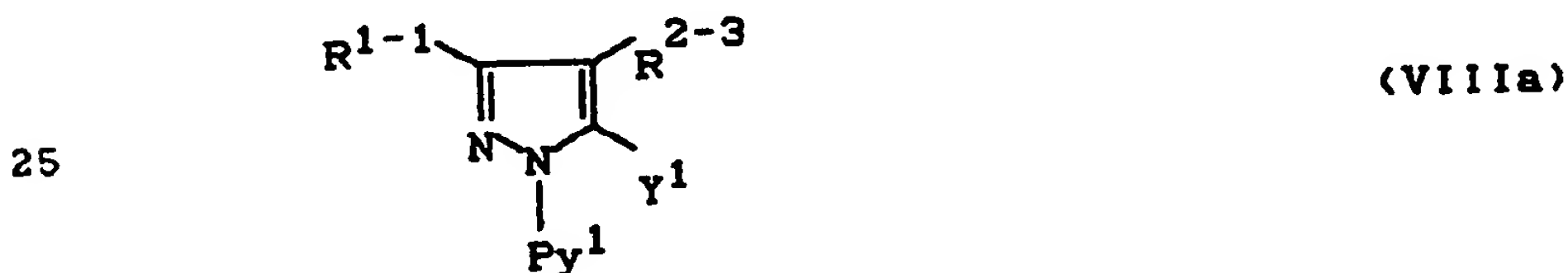
- 4 82

5

Die Iso(thio)cyanate der Formel (VII) sind allgemein bekannte Verbindungen der organischen Chemie.

Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens  
10 (i) als Ausgangsstoffe benötigten 5-Halogenpyrazole sind durch die Formel (VIII), allgemein definiert. In dieser Formel (VIII) stehen  $R^1$ ,  $R^2$  und Py vorzugsweise für diejenigen Reste, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Stoffe der Formel (I)  
15 als bevorzugt für diese Substituenten genannt wurden, Y steht vorzugsweise für Chlor oder Brom.

Die 5-Halogen-pyrazole der Formel (VIII), sind teilweise bekannt (vgl. z.B. J. Heterocycl. Chem. 18, 9-14  
20 (1981)). Noch nicht bekannt sind 5-Halogen-pyrazole der Formel (VIIIa)



in welcher

30

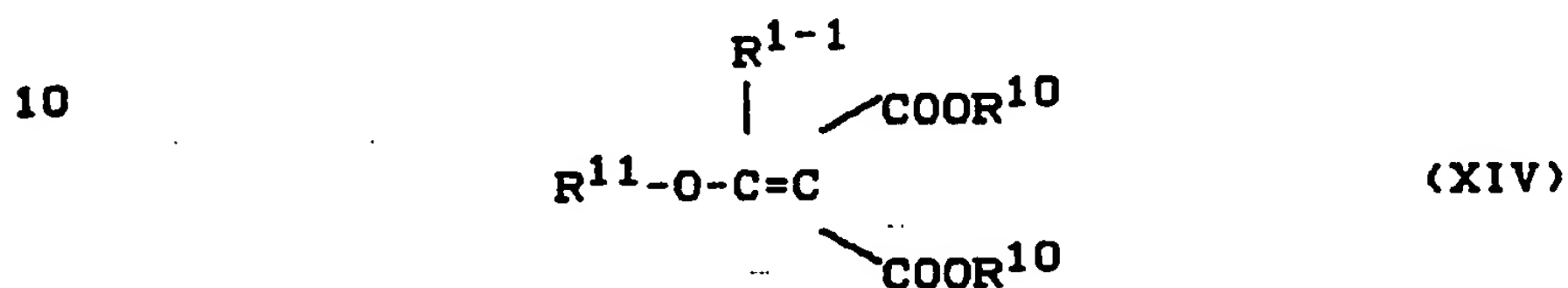
$R^1-1$ ,  $R^2-3$ ,  $Y^1$  und  $Py^1$  für die gleichen Reste wie die entsprechenden Reste  $R^1$ ,  $R^2$ , Y und Py in der analogen Formel (VIII) stehen, wobei jedoch für den Fall, daß gleichzeitig  $R^1-1$  für Methyl,  $R^2-3$  für Wasserstoff und  
35  $Y^1$  für Chlor steht,  $Py^1$  nicht für den 5-Nitro-2-pyridyl steht.

07.08.13

3520330

83

5 Man erhält die noch nicht bekannten 5-Halogen-pyrazole der Formel (VIIIa) beispielsweise, wenn man Alkoxymethylenmalonester der Formel (XIV),



in welcher

15

$R^{1-1}$  die oben angegebene Bedeutung hat und

$R^{10}$  und  $R^{11}$  unabhängig voneinander jeweils für Alkyl, insbesondere für Methyl oder Ethyl stehen,

20

mit Pyridylhydrazinen der Formel (IIa)



25

in welcher

$Py^1$  die oben angegebene Bedeutung hat,

zunächst in einer ersten Stufe gegebenenfalls in

30

Gegenwart eines Verdünnungsmittels wie beispielsweise Methanol oder Ethanol bei Temperaturen zwischen  $+10^\circ C$  und  $+80^\circ C$  umsetzt, und die so erhältlichen Pyrazolcarbonsäureester der Formel (XV)

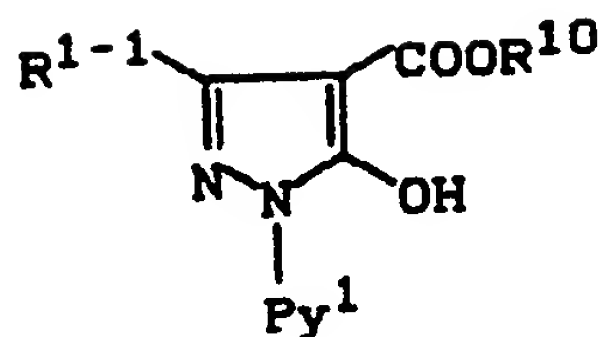
35

84

07-05-85

3520330

5



(XV)

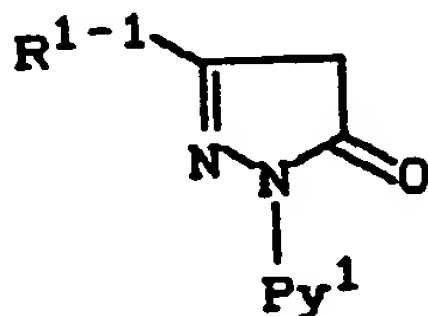
10

in welcher

$R^{1-1}$ ,  $R^{10}$  und  $Py^1$  die oben angegebene Bedeutung haben,

15 in einer 2. Stufe gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels wie beispielsweise Methanol und gegebenenfalls in Gegenwart einer Base wie beispielsweise Natriumhydroxid bei Temperaturen zwischen  $+30^{\circ}C$  und  $+70^{\circ}C$  decarboxyliert zu Pyrazolinonen der Formel (XVI),

20



(XVI)

25

in welcher

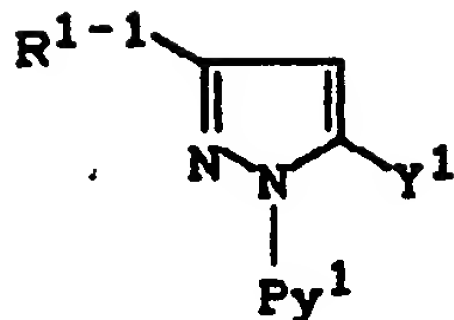
$R^{1-1}$  und  $Py^1$  die oben angegebene Bedeutung haben,

30

und diese in einer 3. Stufe mit Halogenierungsmitteln, wie beispielsweise Phosphoroxychlorid oder Phosphoroxobromid, nach üblichen, bekannten Verfahren (vgl. z.B. Ber. dtsch. ch m. G s. 28, 35 (1895) oder Li bigs Ann.

35 Ch m. 373, 129 (1910)) umgesetzt, und gegebenenfalls in einer 4. Stufe die so erhältlichen 5-Halogen-pyrazole der Formel (VIIb),

5



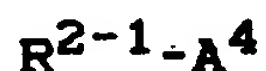
(VIIIb)

10

in welcher

$R^{1-1}$ ,  $Y^1$  und  $Py^1$  die oben angegebene Bedeutung haben,

15 in allgemein üblicher Art und Weise mit elektrophilen  
Agenzien der Formel (VI)



(VI)

20 in welcher

$R^{2-1}$  für Halogen, Nitroso, Nitro, Formyl, Alkanoyl oder  
Aroyl steht und

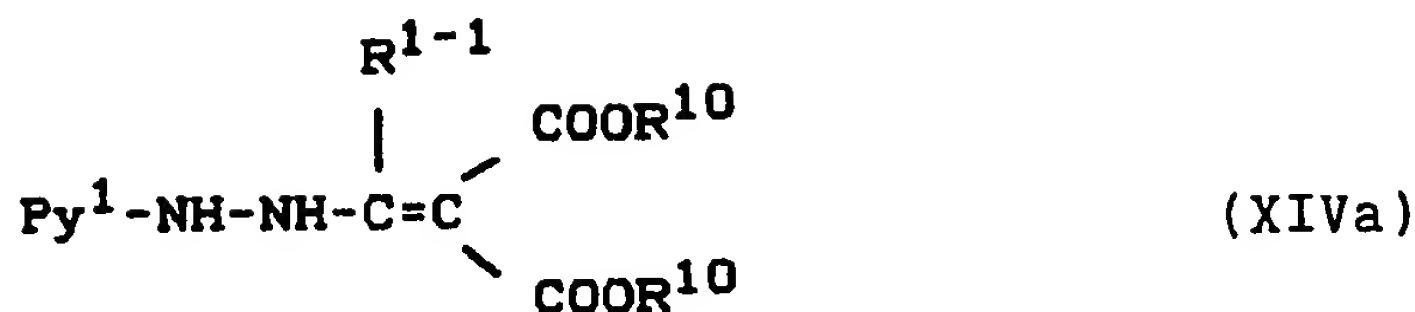
25  $A^4$  für eine elektronenanziehende Abgangsgruppe steht,

oder mit andren üblichen elektrophilen Reagenzien gege-  
benenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels, wie  
beispielsweise Eisessig, und gegebenenfalls in Gegen-  
30 wart eines Katalysators oder Reaktionshilfsmittels, wie  
beispielsweise Acetanhydrid, in Analogie zur Durchfüh-  
rung des erfindungsgemäßen Verfahrens (e) in 4-Stellung  
substituiert.

35 Di bei der Umsetzung von Alkoxymethylmalonester der  
Formel (XIV) mit Pyridylhydrazinen der Formel (IIa)  
auftretenden Zwischenprodukte der Formel (XIVa),

86

3520330



in welcher

$\text{R}^{1-1}$ ,  $\text{R}^{10}$  und  $\text{Py}^1$  die oben angegebene Bedeutung haben,

können gegebenenfalls auch isoliert und in einer separaten Reaktionsstufe cyclisiert werden.

Die Cyclisierung zu den Pyrazolcarbonsäureestern der Formel (XV) und deren anschließende Decarboxylierung können gegebenenfalls in einer Reaktionsstufe als "Einstopfverfahren" durchgeführt werden (vgl. z.B. Liebigs Ann. Chem. 373, 142 (1910)).

Die Alkoxymethylenmalonester der Formel (XIV) sind allgemein bekannte Verbindungen der organischen Chemie.

Bevorzugt sind 5-Halogen-pyrazole der Formel (VIIIa), in welcher  $\text{R}^{1-1}$ ,  $\text{R}^{2-3}$  und  $\text{Py}^1$  für die entsprechenden Reste  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$  und  $\text{Py}$  stehen, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Stoffe der Formel (I) als bevorzugt für diese Substituenten genannt wurden,  $\text{Y}^1$  steht vorzugsweise für Chlor oder Brom, wobei jedoch für den Fall, daß gleichzeitig  $\text{R}^{1-1}$  für Methyl,  $\text{R}^{2-3}$  für Wasserstoff und  $\text{Y}^1$  für Chlor steht,  $\text{Py}$  nicht für den 5-Nitro-2-pyridyl-Rest steht.

In der Formel (VIIIa) stehen  $\text{R}^{1-1}$ ,  $\text{R}^{2-3}$  und  $\text{Py}^1$  besonders bevorzugt für die entsprechenden Reste  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$

5

und Py, welche bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Stoffe der Formel (I) als besonders bevorzugt für diese Reste genannt wurden,  $Y^1$  steht besonders bevorzugt für Chlor oder Brom, wobei  
10 jedoch für den Fall, daß gleichzeitig  $R^{1-1}$  für Methyl,  $R^{2-3}$  für Wasserstoff und  $Y^1$  für Chlor steht,  $Py^1$  nicht für den 5-Nitro-2-pyridyl-Rest steht.

Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens  
15 (i) weiterhin als Ausgangsstoffe benötigten Amine sind durch die Formel (IX) allgemein definiert. In dieser Formel (IX) steht  $R^{4-4}$  vorzugsweise für geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, insbesondere für Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl oder  
20 n-, i-, s- oder t-Butyl,  $R^{3-1}$  steht vorzugsweise für Wasserstoff oder für geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, insbesondere für Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl oder n-, i-, s- oder t-Butyl.

25

Die Amine der Formel (IX) sind ebenfalls allgemein bekannte Verbindungen der organischen Chemie.

Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens  
30 (k) als Ausgangsstoffe benötigten (Bis)Carbamate sind durch die Formel (Iw) allgemein definiert. In dieser Formel (Iw) stehen  $R^1$ ,  $R^2$  und Py vorzugsweise für diejenigen Reste, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Stoffe der Formel (I) als bevorzugt für diese Substituenten genannt wurden,  
35  $R^{3-1}$  steht für einen Rest -CO-O-Ar oder für Wasserstoff, wobei Ar vorzugsweise für Phenyl steht.

5 Die (Bis)Carbamate der Formel (Iw) sind erfindungsgemäße Verbindungen und erhältlich mit Hilfe der erfindungsgemäßen Verfahren (d) oder (e).

Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens  
10 (k) weiterhin als Ausgangsstoffe benötigten Verbindungen sind durch die Formel (X) allgemein definiert. In dieser Formel (X) steht  $R^{6-1}$  vorzugsweise für jeweils geradkettiges oder verzweigtes Alkoxy, Alkylthio, Alkylamino oder Dialkylamino mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen  
15 in den einzelnen Alkylteilen, für jeweils einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden substituiertes Phenoxy, Phenylthio oder Phenylamino, wobei als Phenylsubstituenten jeweils in Frage kommen: Halogen, jeweils geradkettiges oder verzweigtes Alkyl oder Alkoxy  
20 mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, für Halogenalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und 1 bis 9 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, insbesondere Methyl, Methoxy, Chlor oder Trifluormethyl.  $R^{6-1}$  steht insbesondere für Methoxy, Ethoxy, Methylthio, Phenylthio oder Dimethylamino.

25

Die Verbindungen der Formel (X) sind allgemein bekannte Verbindungen der organischen Chemie.

Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (l)  
30 als Ausgangsstoffe benötigten 5-Sulfonamido-pyrazole sind durch die Formel (Ix) allgemein definiert. In dieser Formel (Ix) stehen  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^7$  und Py vorzugsweise für diejenigen Reste, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Stoff der Formel (I) als  
35 bevorzugt für diese Substituenten genannt wurden.



- 5 Die 5-Sulfonamido-pyrazole der Formel (I<sub>x</sub>) sind erfindungsgemäße Verbindungen und erhältlich mit Hilfe der erfindungsgemäßen Verfahren (d), (e) und (g).

10 Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (1) weiterhin als Ausgangsstoffe benötigten Salze sind durch die Formel (XI) allgemein definiert. Vorzugsweise verwendet man Alkali-, Erdalkali-, Ammonium- oder Übergangsmetallhydroxide, -oxide, -carbonate, -hydrogencarbonate oder leicht lösliche -chloride, -sulfate, -phosphate oder  
15 -nitrate, wie beispielsweise Natrium-, Kalium-, Calciumhydroxid, -carbonat oder -hydrogencarbonat, Calciumchlorid, Bariumchlorid, Kupfersulfat, Nickelchlorid oder Cobaltnitrat oder Alkylamine, wie Triethylamin, Isopropylamin, Diisopropylamin, Butylamin.

20

Die Salze der Formel (XI) sind allgemein bekannte Verbindungen.

Als Verdünnungsmittel zur Durchführung des Herstellungsverfahrens (a) kommen sowohl für die 1. als auch für  
25 die 2. Reaktionsstufe inerte organische Lösungsmittel in Frage. Vorzugsweise verwendet man Alkohole, wie Methanol, Ethanol, Propanol, Butanol, Ethylenglykol oder Ethylenglykolmonomethyl- oder -ethylether.

30

Als Reaktionshilfsmittel zur Durchführung der 1. Stufe des Herstellungsverfahrens (a) kommen organische oder anorganische Säuren in Frage. Vorzugsweise verwendet man Schwefelsäure oder Essigsäure, gegebenenfalls auch in Gegenwart  
35 einer Puffersubstanz, wie beispielsweise Natriumacetat.

90  
- 85 -

07.05.55

3520330

5 Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung der 1. Stufe des Herstellungsverfahrens (a) in gewissen Bereichen variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man zwischen  $-30^{\circ}\text{C}$  und  $+50^{\circ}\text{C}$ , vorzugsweise zwischen  $-20^{\circ}\text{C}$  und  $+20^{\circ}\text{C}$ .

10

Als Säurebindemittel zur Durchführung der 2. Stufe des Herstellungsverfahrens (a) kommen alle üblicherweise verwendbaren anorganischen und organischen Basen in Frage. Vorzugsweise verwendet man Alkalimetallcarbonate oder

15 Hydrogencarbonate, wie Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat oder Kaliumhydrogencarbonat.

Das erfindungsgemäße Verfahren (a) kann auch direkt in einem Reaktionsschritt ohne Isolierung der Zwischenprodukte der Formel (IV) durchgeführt werden.

20 Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung der 2. Stufe des Herstellungsverfahrens (a) ebenso wie bei der einstufigen Reaktionsführung in einem größeren Bereich variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man zwischen  $0^{\circ}\text{C}$  und  $200^{\circ}\text{C}$ , vorzugsweise zwischen  $+50^{\circ}\text{C}$  und  $+150^{\circ}\text{C}$ .

Zur Durchführung des Herstellungsverfahrens (a) setzt man sowohl bei der einstufigen als auch bei der zweistufigen Reaktionsführung pro Mol Pyridylhydrazin der Formel (II) 30 im allgemeinen 1,0 bis 3,0 Mol, vorzugsweise 1,0 bis 1,5 Mol an Acrylnitril-Derivat der Formel (III) und im Fall des zweistufigen Verfahrens gegebenenfalls in der 1. Stufe 1,0 bis 10,0 Mol an Reaktionshilfsmittel und gegebenenfalls in der 2. Stufe 1,0 bis 10,0 Mol an Säurebindemittel 35 ein.

- 5 Die Aufarbeitung und Isolierung der Reaktionsprodukte der Formel (Ia) erfolgt nach üblichen Verfahren, beispielsweise durch Entfernen des organischen Verdünnungsmittels, Ausfällen des Reaktionsproduktes in Wasser, Absaugen und Trocknen des so erhaltenen Produktes.
- 10 Als Verdünnungsmittel zur Durchführung des Herstellungsverfahrens (b) kommen anorganische oder organische Lösungsmittel in Frage. Vorzugsweise verwendet man polare Lösungsmittel, insbesondere Alkohole, wie beispielsweise
- 15 Methanol, Ethanol oder Propanol, oder deren Gemische mit Wasser.
- Als Katalysatoren zur Durchführung des Herstellungsverfahrens (b) kommen alle üblicherweise für derartige
- 20 Esterverseifungen verwendeten Katalysatoren in Frage. Vorzugsweise verwendet man Basen, wie beispielsweise Natriumhydroxid, Natriumalkoholat oder Natriumcarbonat, oder Säuren, wie beispielsweise Chlorwasserstoffsäure, Bromwasserstoffsäure oder Schwefelsäure.
- 25 Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (b) in einem größeren Bereich variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen 20°C und 150°C, vorzugsweise bei Temperaturen
- 30 zwischen 50°C und 100°C.

Zur Durchführung des Herstellungsverfahrens (b) setzt man pro Mol an 4-Alkoxycarbonyl-5-amino-pyrazol der Formel (Ir) im allgemeinen 1,0 bis 15,0 Mol, vorzugsweise 1,0 bis

35 2,5 Mol an saurem oder basischem Katalysator ein und erwärmt für mehrere Stunden auf die erforderliche Reaktionstemperatur.

07.06.85

92  
- 57 -

3520330

5

tionstemperatur. Die Aufarbeitung, Isolierung und Reinigung der Reaktionsprodukte der Formel (Ib) erfolgt nach üblichen Verfahren.

- 10 Als Verdünnungsmittel zur Durchführung des Herstellungsverfahrens (c) kommen ebenfalls anorganische oder organische, vorzugsweise polare Lösungsmittel in Frage.

Insbesondere sind Alkohole, wie beispielsweise Methanol,  
15 Ethanol oder Propanol, oder deren Gemische mit Wasser geeignet.

- Als Katalysatoren zur Durchführung des Herstellungsverfahrens (c) kommen vorzugsweise Säuren, insbesondere  
20 anorganische Mineralsäuren wie Chlorwasserstoffsäure, Bromwasserstoffsäure oder Schwefelsäure in Frage.

Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung des Herstellungsverfahrens (c) in einem größeren Bereich  
25 variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man zwischen +50°C und +200°C, vorzugsweise zwischen +70°C und +120°C.

- Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (c) setzt man pro Mol an 5-Amino-1-pyridyl-pyrazol-Derivat  
30 der Formel (Ib) im allgemeinen 1,0 bis 30,0 Mol, vorzugsweise 1,0 bis 15,0 Mol an Katalysatorsäure ein und erwärmt für mehrere Stunden auf die erforderliche Temperatur. Die Aufarbeitung, Isolierung und Reinigung der Reaktionsprodukte der Formel (Ic) erfolgt nach allgemein  
35 üblichen Verfahren.

5 Bei Verwendung eines sauren Katalysators ist es auch  
möglich die erfindungsgemäßen Verfahren (b) (Esterver-  
seifung) und (c) (Decarboxylierung) in einem Reaktions-  
schritt als Eintopfverfahren durchzuführen. Auch in diesem  
Fall erfolgt die Reaktionsdurchführung, Aufarbeitung und  
10 Isolierung der Reaktionsprodukte nach allgemein üblichen  
Methoden (vergl. auch Herstellungsbeispiele).

Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (d)  
kommen als Verdünnungsmittel inerte organische Lösungs-  
15 mittel infrage. Vorzugsweise verwendet man aliphatische,  
cyclische oder aromatische, gegebenenfalls halogenierte  
Kohlenwasserstoffe, wie beispielsweise Benzin, Benzol,  
Toluol, Xylol, Pentan, Hexan, Heptan, Cyclohexan,  
Petrolether, Ligroin, Methylenchlorid, Chloroform,  
20 Tetrachlorkohlenstoff, Chlorbenzol oder Dichlorbenzol,  
Ether, wie Diethylether, Diisopropylether, Dioxan,  
Tetrahydrofuran oder Ethylenglykoldiethylether oder  
-dimethylether, Ketone, wie Aceton, Butanon, Methyl-  
isopropylketon oder Methylisobutylketon, Ester, wie  
25 Essigsäureethylester, Nitrile, wie Acetonitril oder  
Propionitril, Amide, wie Dimethylformamid, Dimethyl-  
acetamid, N-Methylpyrrolidon oder Hexamethylphosphor-  
säuretriamid. Verwendet man Verbindungen der Formeln  
(V), (Va) oder (Vb) in flüssiger Form, so ist es auch  
30 möglich, diese in entsprechendem Überschuß als  
Verdünnungsmittel einzusetzen.

Als Säurebindemittel zur Durchführung des erfindungsge-  
mäßen Verfahrens (d) kommen alle üblicherweise verw nd-  
35 baren an rganischen und organisch n Basen in Frage.

07-05-85

94

3520330

5 Vorzugsweise verwendet man Alkalimetallhydride,  
-hydroxide, -amide, -carbonate oder -hydrogencarbonate,  
wie beispielsweise Natriumhydrid, Natriumamid, Natrium-  
hydroxid, Natriumcarbonat oder Natriumhydrogencarbonat,  
oder auch tertiäre Amine, wie beispielsweise Triethyl-  
10 amin, N,N-Dimethylanilin, Pyridin, 4-(N,N-Dimethylami-  
no)-pyridin, Diazabicyclooctan (DABCO), Diazabicyc-  
lononen (DBN) oder Diazabicycloundecen (DBU).

15 Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung  
des Herstellungsverfahrens (d) in einem größeren Bereich  
variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man zwischen  
-20°C und +150°C, vorzugsweise zwischen 0°C und +100°C.

20 Zur Durchführung des Herstellungsverfahrens (d) setzt  
man pro Mol 5-Amino-1-pyridyl-pyrazol der Formel (Is)  
im allgemeinen 1,0 bis 20,0 Mol, vorzugsweise 1,0 bis  
15,0 Mol an Verbindung der Formel (V), (Va), bzw. (Vb)  
und gegebenenfalls 1,0 bis 3,0 Mol, vorzugsweise 1,0 bis  
2,0 Mol an Säurebindemittel ein. Die Reaktionsdurch-  
25 führung, Aufarbeitung und Isolierung der Reaktionspro-  
dukte der Formel (Id) erfolgt in allgemein üblicher Art  
und Weise.

30 Als Verdünnungsmittel zur Durchführung des erfindungs-  
gemäßen Verfahrens (e) kommen alle üblicherweise für  
derartige elektrophile Substituenten verwendbaren  
Lösungsmittel in Frage. Vorzugsweise verwendet man die  
als Reagenzien in Frage kommenden Säuren oder Gemische,  
wie beispielsweise Schwefelsäure, Salpetersäure,  
35 Sulfurylchlorid, Phosphoroxchlorid/Dimethylformamid  
der Nitriersäure, gleichzeitig als Verdünnungsmittel.

- 5 Es kommen gegebenenfalls auch inerte organische Lösungsmittel, wie beispielsweise Eisessig oder chlorierte Kohlenwasserstoffe, wie Methylenchlorid, Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff, als Verdünnungsmittel in Frage.
- 10 Als Katalysatoren oder Reaktionshilfsmittel zur Durchführung des Herstellungsverfahrens (e) kommen ebenfalls die für derartige Reaktionen üblichen Katalysatoren in Frage; vorzugsweise verwendet man saure Katalysatoren wie beispielsweise Schwefelsäure, Eisen-III-chlorid oder
- 15 andere Lewis-Säuren oder Acetanhydrid.

Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung des Herstellungsverfahrens (e) in einem größeren Bereich variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man zwischen

20 -50°C und +200°C, vorzugsweise zwischen -20 und +150°C.

Zur Durchführung des Herstellungsverfahrens (e) setzt man pro Mol 5-Amino-1-pyridyl-pyrazol der Formel (It), im allgemeinen 1,0 bis 10,0 Mol, vorzugsweise 1,0 bis

25 5,0 Mol an elektrophilem Agens der Formel (VI) und gegebenenfalls 0,1 bis 10 Mol an Katalysator oder Reaktionshilfsmittel ein. Die Reaktionsführung, Aufarbeitung und Isolierung der Reaktionsprodukte der Formel (Ie) erfolgt in allgemein üblicher Art und

30 Weise.

Als Verdünnungsmittel zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (f) kommen anorganische oder organische polare Lösungsmittel in Frage. Vorzugsweise verwendet man

35 Alkohole, wie beispielsweise Methanol, Ethanol oder Propanol, oder deren Gemische mit Wasser.

5 Als Katalysatoren zur Durchführung des Herstellungsverfahrens (f) kommen vorzugsweise Säuren, insbesondere Chlorwasserstoffsäure oder Schwefelsäure in Frage.

10 Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung des Herstellungsverfahrens (f) in einem größeren Bereich variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man zwischen +20°C und +150°C, vorzugsweise zwischen +50°C und +120°C.

15 Zur Durchführung des Herstellungsverfahrens (f) setzt man pro Mol 5-Acylamino-1-pyridyl-pyrazol der Formel (Iu) im allgemeinen 1,0 bis 20,0 Mol, vorzugsweise 1,0 bis 10,0 Mol an Katalysatorsäure ein und erwärmt für mehrere Stunden auf die erforderliche Reaktionstemperatur. Die Aufarbeitung, Isolierung und Reinigung der Reaktionspro-  
20 dukte der Formel (If) erfolgt nach üblichen Methoden.

Als Verdünnungsmittel zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (g) kommen polare organische Lösungsmittel oder deren Gemische mit Wasser in Frage. Vorzugs-  
25 weise verwendet man Alkohole wie Methanol, Ethanol oder Propanol oder deren Gemische mit Wasser.

Als basische Reaktionsteilnehmer bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (g) kommen alle üblichen an-  
30 organischen oder organischen Basen in Frage. Vorzugsweise verwendet man Amine oder Ammoniaklösungen oder Alkalimetallcarbonate bzw. -hydrogencarbonate, wie Natrium- oder Kaliumcarbonat oder Natriumhydrogencarbonat.

35 Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (g) in einem größeren Bereich variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man zwischen 0°C und 80°C, vorzugsweise zwischen 20°C und 40°C.



07.08.19

97

3520330

- 12 -

5

Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (g) setzt man pro Mol 5-Bis-sulfonyl-amino-pyrazol der Formel (Iv) im allgemeinen 1,0 bis 30,0 Mol vorzugsweise 1,0 bis 15,0 Mol an Base ein.

10

Die Reaktionsmischung wird in einem geeigneten Verdünnungsmittel so lange gerührt (30 Minuten bis 20 Stunden) bis bei chromatographischer Kontrolle kein Ausgangsprodukt mehr nachweisbar ist. Die Aufarbeitung der Reaktionspro-

15 dukte der Formel (Ig) erfolgt nach üblichen Methoden.

Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (h) kommen als Verdünnungsmittel inerte organische Lösungsmittel in Frage. Vorzugsweise verwendet man die bei

20 Verfahren (d) genannten Verdünnungsmittel. Verwendet man die Verbindungen der Formel (VII) in flüssiger Form, so ist es auch möglich, diese in entsprechendem Überschuß als Verdünnungsmittel einzusetzen.

25 Als Reaktionshilfsmittel zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (h) kommen tertiäre Amine, wie beispielsweise Triethylamin, N,N-Dimethylanilin, Pyridin, 4-(N,N-Dimethylamino)-pyridin, Diazabicyclooctan (DABCO), Diazabicyclononen (DBN) oder Diazabicycloundecen (DBU), in  
30 Frage.

Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung des Verfahrens (h) in einem größeren Bereich variiert werden.

Im allgemeinen arbeitet man zwischen  $-20^{\circ}\text{C}$  und  $+150^{\circ}\text{C}$ ,  
35 vorzugsweise zwischen  $0^{\circ}\text{C}$  und  $+100^{\circ}\text{C}$ .

5 Zur Durchführung des Herstellungsverfahrens (h) setzt man  
pro Mol 5-Amino-1-pyridyl-pyrazol der Formel (Is) im all-  
gemeinen 1,0 bis 20,0 Mol, vorzugsweise 1,0 bis 15,0 Mol  
an Verbindung der Formel (VII) und gegebenenfalls 1,0 bis  
3,0 Mol, vorzugsweise 1,0 bis 2,0 Mol an Reaktionshilfs-  
10 mittel ein. Die Reaktionsdurchführung, Aufarbeitung und  
Isolierung der Reaktionsprodukte der Formel (Ih) erfolgt  
in allgemein üblicher Art und Weise.

Als Verdünnungsmittel zur Durchführung des erfindungs-  
15 gemäßen Verfahrens (i) kommen inerte organische Lösungs-  
mittel in Frage. Hierzu gehören insbesondere aliphatische  
oder aromatische, gegebenenfalls halogenierte Kohlen-  
wasserstoffe, wie beispielsweise Benzin, Benzol, Toluol,  
Xylol, Chlorbenzol, Petrolether, Hexan, Cyclohexan, Di-  
20 chlormethan, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Ether,  
wie Diethylether, Dioxan, Tetrahydrofuran oder Ethylen-  
glykoldimethyl- oder -diethylether, Ketone wie Aceton  
oder Butanon, Nitrile, wie Acetonitril oder Propio-  
nitril, Amide, wie Dimethylformamid, Dimethylacetamid,  
25 N-Methylformanilid, N-Methylpyrrolidon oder Hexamethyl-  
phosphorsäuretriamid, Ester, wie Essigsäureethylester  
oder Sulfoxide, wie Dimethylsulfoxid.

Das erfindungsgemäße Verfahren (i) kann gegebenenfalls  
30 in Gegenwart eines geeigneten Säurebindemittels durch-  
geführt werden.

Als solche kommen alle üblichen anorganischen oder orga-  
nischen Basen infrage. Hierzu gehören beispielsweise  
Alkalimetallhydroxide, wie Natriumhydr xid oder Kalium-  
35 hydr xid, Alkalim tallcarbonat , wie Natriumcarbonat,

5 Kaliumcarbonat oder Natriumhydrogencarbonat, sowie tertiäre Amine, wie Triethylamin, N,N-Dimethylanilin, Pyridin, N,N-Dimethylaminopyridin, Diazabicyclooctan (DABCO), Diazabicyclononen (DBN) oder Diazabicycloundecen (DBU).

10

Es ist jedoch auch möglich, einen entsprechenden Überschuß an dem als Reaktionspartner eingesetzten Amin der Formel (IX) gleichzeitig als Säurebindemittel zu verwenden.

15

Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (i) in einem größeren Bereich variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen -20°C und +200°C, vorzugsweise bei  
20 Temperaturen zwischen 0°C und +150°C.

Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (i) setzt man pro Mol an 5-Halogen-pyrazol der Formel (VIII) im allgemeinen 1,0 bis 10,0 Mol, vorzugsweise 1,0 bis  
25 5,0 Mol an Amin der Formel (IX) ein. Die Reaktionsdurchführung, Aufarbeitung und Isolierung der Reaktionsprodukte der Formel (Ii) erfolgt nach allgemein üblichen Verfahren.

30 Als Verdünnungsmittel zur Durchführung der erfindungsgemäßen Verfahren (k) ~~kommen inerte organische Lösungsmittel in Frage.~~ Vorzugsweise verwendet man aliphatische, oder aromatische, gegebenenfalls halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie Benzin, Benzol, Toluol, Xylol,  
35

ORIGINAL INSPECTED

5 Pentan, Hexan, Heptan, Cyclohexan, Petrolether, Ligroin,  
Methylenchlorid, Ethylenchlorid, Chloroform, Tetrachlor-  
kohlenstoff, Chlorbenzol oder Dichlorbenzol, Ether, wie  
Diethylether oder Diisopropylether, Ethylenglykoldi-  
methylether, Tetrahydrofuran oder Dioxan, Ketone, wie  
10 Aceton oder Butanon, Methylisopropylketon oder Methyl-  
isobutylketon, Ester, wie Essigsäureethylester,  
Nitrile, wie Acetonitril oder Propionitril, Amide, wie  
Dimethylformamid, Dimethylacetamid, N-Methylpyrrolidon  
oder Hexamethylphosphorsäuretriamid, oder Alkohole wie  
15 Methanol, Ethanol oder Isopropanol.

Es ist jedoch auch möglich, die als Reaktionskompo-  
nenten verwendeten Verbindungen der Formel (X) in  
entsprechendem Überschuß gleichzeitig als Verdün-  
20 nungsmittel einzusetzen.

Das erfindungsgemäße Verfahren (k) kann gegebenenfalls  
in Gegenwart eines basischen Katalysators durchgeführt  
werden. Als solche kommen alle üblichen anorganischen  
25 oder organischen Basen infrage. Vorzugsweise verwendet  
man die bei Verfahren (i) genannten Basen.

Die Reaktionstemperaturen können bei dem erfindungsge-  
mäßigen Verfahren (k) ebenfalls in einem größeren Bereich  
30 variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man zwischen  
0°C und +200°C, vorzugsweise zwischen +20°C und +150°C.

Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (k)  
setzt man pro Mol (Bis)Carbamat der Formel (Iw) im allge-  
35

101  
- 50 -

07-08-55

3520330

5 meinen 1 bis 20 Mol, vorzugsweise 1 bis 10 Mol der  
Verbindung der Formel (X) ein und erwärmt für mehrere  
Stunden auf die erforderliche Temperatur. Die Aufar-  
beitung und Isolierung der Reaktionsprodukte der Formel  
(Ik) erfolgt nach üblichen Verfahren.

10

Als Verdünnungsmittel zur Durchführung des erfindungs-  
gemäßen Verfahrens (1) kommen polare organische  
Lösungsmittel, Wasser oder wäßrige Gemische, in Frage.  
Vorzugsweise verwendet man Alkohole, wie beispielsweise  
15 Methanol, Ethanol oder Propanol, deren Gemische mit  
Wasser oder reines Wasser.

Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung  
des Herstellungsverfahrens (1) ebenfalls in einem  
20 größeren Bereich variiert werden. Im allgemeinen arbei-  
tet man zwischen 0°C und +80°C, vorzugsweise zwischen  
+20°C und +40°C.

Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (1)  
25 setzt man pro Mol 5-Sulfonamido-pyrazol der Formel (Ix)  
im allgemeinen 1,0 bis 10 Mol, vorzugsweise 1,0 bis 5,0  
Mol an Salz der Formel (XI) oder an Amin ein.

Zur Herstellung der Natrium-, Kalium- oder Ammonium-  
30 salze setzt man eine Verbindung der Formel (Ix) in wäß-  
riger Lösung oder einem organischen Lösungsmittel, wie  
Aceton, Methanol, Ethanol oder Dimethylformamid, mit  
Natrium-, Kalium- oder Ammoniumhydroxid oder einem Amin  
um und isoliert die Salz durch Abfiltrieren oder durch  
35

102

07-05-55

3520330

- 5 Eindampfen der Lösung und reinigt sie gegebenenfalls durch Umkristallisieren.

Die Calcium-, Barium-, Magnesium-, Mangan-, Kupfer-, Nickel-, Zinn-, Eisen- oder Cobaltsalze werden hergestellt aus den Natriumsalzen durch Behandeln mit einem  
10 entsprechenden anorganischen Metallsalz, z.B. Calciumchlorid, Bariumchlorid, Kupfersulfat, Nickelchlorid oder Cobaltnitrit. Die Calciumsalze können auch hergestellt werden durch Behandeln einer Verbindung der Formel (Ix)  
15 mit Calciumhydroxid.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können als Defoliantes, Desiccants, Krautabtötungsmittel und insbesondere als Unkrautvernichtungsmittel verwendet werden. Unter Unkraut im weitesten Sinne sind alle Pflanzen zu verstehen,  
20 die an Orten aufwachsen, wo sie unerwünscht sind. Ob die erfindungsgemäßen Stoffe als totale oder selektive Herbizide wirken, hängt im wesentlichen von der angewendeten Menge ab.

- 25 Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können z.B. bei den folgenden Pflanzen verwendet werden:

Dikotyle Unkräuter der Gattungen: Sinapis, Lepidium, Galium, Stellaria, Matricaria, Anthemis, Galinsoga, Chenopodium, Urtica, Senecio, Amaranthus, Portulaca, Xanthium,  
30 um, Convolvulus, Ipomoea, Polygonum, Sesbania, Ambrosia, Cirsium, Carduus, Sonchus, Solanum, Rorippa, Rotala,

5 Lindernia, Lamium, Veronica, Abutilon, Emex, Datura,  
Viola, Galeopsis, Papaver, Centaurea.

Dikotyle Kulturen der Gattungen: Gossypium, Glycine, Beta,  
Daucus, Phaseolus, Pisum, Solanum, Linum, Ipomoea,  
10 Vicia, Nicotina, Lycopersicon, Arachis, Brassica, Lactuca,  
Cucumis, Cucurbita.

Monokotyle Unkräuter der Gattungen: Echinochloa, Setaria,  
Panicum, Digitaria, Phleum, Poa, Festuca, Eleusine,  
15 Brachiaria, Lolium, Bromus, Avena, Cyperus, Sorghum,  
Agropyron, Cynodon, Monochoria, Fimbristylis, Sagittaria,  
Eleocharis, Scirpus, Paspalum, Ischaemum, Sphenoclea,  
Dactyloctenium, Agrostis, Alopecurus, Apera.

20 Monokotyle Kulturen der Gattungen: Oryza, Zea, Triticum,  
Hordeum, Avena, Secale, Sorghum, Panicum, Saccharum,  
Ananas, Asparagus, Allium.

25 Die Verwendung der erfindungsgemäßen Wirkstoffe ist jedoch keineswegs auf diese Gattungen beschränkt, sondern erstreckt sich in gleicher Weise auch auf andere Pflanzen.

30 Die Verbindungen eignen sich in Abhängigkeit von der Konzentration zur Totalunkrautbekämpfung z.B. auf Industrie- und Gleisanlagen und auf Wegen und Plätzen mit und ohne Baumbewuchs. Ebenso können die Verbindungen zur Unkrautbekämpfung in Dauerkulturen, z.B. Forst-, Ziergehölz-, Obst-, Wein-, Citrus-, Nuß-, Bananen-, Kaff -,

35

07-05-68

3520330

104

5 Tee-, Gummi-, Ölpalm-, Kakao-, Beerenfrucht- und Hopfen-  
anlagen und zur selektiven Unkrautbekämpfung in einjäh-  
rigen Kulturen eingesetzt werden.

10 Dabei lassen sich die erfindungsgemäßen Wirkstoffe mit  
besonders gutem Erfolg zur selektiven Bekämpfung mono-  
und dikotylar Unkräuter in monokotylen und dikotylen  
Kulturen wie beispielsweise Weizen oder Baumwolle  
einsetzen.

15 Auch die Zwischenprodukte der Formel (VIII) besitzen  
eine hohe herbizide Wirksamkeit.

20 Die Wirkstoffe können in die üblichen Formulierungen  
überführt werden, wie Lösungen, Emulsionen, Spritzpul-  
ver, Suspensionen, Pulver, Stäubemittel, Pasten, lös-  
liche Pulver, Granulate, Suspensions-Emulsions-Konzen-  
trate, wirkstoffimprägnierte Natur- und synthetische  
Stoffe sowie Feinstverkapselungen in polaren Stoffen.

25 Diese Formulierungen werden in bekannter Weise herge-  
stellt, z.B. durch Vermischen der Wirkstoffe mit Streck-  
mitteln, also flüssigen Lösungsmitteln und/oder festen  
Trägerstoffen, gegebenenfalls unter Verwendung von ober-  
flächenaktiven Mitteln, also Emulgiermitteln und/oder  
30 Dispergiermitteln und/oder schaumzeugenden Mitteln.

Im Falle der Benutzung von Wasser als Streckmitteln kön-  
nen z.B. auch organische Lösungsmittel als Hilfslösungs-  
mittel verwendet werden. Als flüssige Lösungsmittel kom-  
35



5 men im wesentlichen in Frage: Aromaten, wie Xylol, Tolu-  
ol, oder Alkylnaphthaline, chlorierte Aromaten und chlo-  
rierte aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Chlorben-  
zole, Chlorethylene oder Methylenchlorid, aliphatische  
Kohlenwasserstoffe, wie Cyclohexan oder Paraffine, z.B.  
10 Erdölfraktionen, mineralische und pflanzliche Öle, Alko-  
hole wie Butanol oder Glycol sowie deren Ether und  
Ester, Ketone wie Aceton, Methylethylketon, Methyliso-  
butylketon oder Cyclohexanon, stark polare Lösungsmit-  
tel, wie Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid, sowie  
15 Wasser.

Als feste Trägerstoffe kommen in Frage:  
z.B. Ammoniumsalze und natürliche Gesteinsmehle, wie  
Kaoline, Tonerden, Talkum, Kreide, Quarz, Attapul-  
20 git, Montmorillonit oder Diatomeenerde und synthe-  
tische Gesteinsmehle, wie hochdisperse Kieselsäure,  
Aluminiumoxid und Silikate, als feste Trägerstoffe für  
Granulate kommen in Frage: z.B. gebrochene und fraktio-  
nierte natürliche Gesteine wie Calcit, Marmor, Bims,  
25 Sepiolith, Dolomit sowie synthetische Granulate aus an-  
organischen und organischen Mehlen sowie Granulate aus  
organischem Material wie Sägemehl, Kokosnußschalen,  
Maiskolben und Tabakstengel; als Emulgier- und/oder  
schaumerzeugende Mittel kommen in Frage: z.B.  
30 nichtionogene und anionische Emulgatoren, wie Polyoxy-  
ethylen-Fettsäure-Ester, Polyoxyethylen-Fettalkohol-  
Ether, z.B. Alkylaryl-polyglykolether, Alkylsulfonate,  
Alkylsulfate, Arylsulfonate sowie Eiweißhydrolysate; als  
Dispergiermittel kommen in Frage: z.B. Lignin-Sulfitab-  
35 lauge und Methylcellulose.

106

07-06-85  
3520330

- 5 Es können in den Formulierungen Haftmittel wie Carboxymethylcellulose, natürliche und synthetische, pulverige, körnige oder latexförmige Polymere verwendet werden, wie Gummiarabicum, Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat, sowie natürliche Phospholipide, wie Kepheline und
- 10 Lecithine und synthetische Phospholipide. Weitere Additive können mineralische und vegetabile Öle sein.

- Es können Farbstoffe wie anorganische Pigmente, z.B. Eisenoxid, Titanoxid, Ferrocyanblau und organische Farbstoffe, wie Alizarin-, Azo- und Metallphthalocyaninfarbstoffe und Spurennährstoffe wie Salze von Eisen, Mangan, Bor, Kupfer, Kobalt, Molybdän und Zink verwendet werden.
- 15

- 20 Die Formulierungen enthalten im allgemeinen zwischen 0,1 und 95 Gewichtsprozent Wirkstoff, vorzugsweise zwischen 0,5 und 90 %.

- Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können als solche oder in ihren Formulierungen auch in Mischung mit bekannten Herbiziden zur Unkrautbekämpfung Verwendung finden, wobei Fertigformulierungen oder Tankmischungen möglich sind.
- 25

- 30 Für die Mischungen kommen bekannte Herbizide wie z.B. 1-Amino-6-ethylthio-3-(2,2-dimethylpropyl)-1,3,5-triazin-2,4(1H,3H)-dion oder N-(2-Benzthiazolyl)-N,N'-dimethyl-harnstoff zur Unkrautbekämpfung in Getreide; 4-Amino-3-methyl-6-phenyl-1,2,4-triazin-5(4H)-on zur Un-

35

07-04-65

3520330

107

5 krautbekämpfung in Zuckerrüben und 4-Amino-6-(1,1-dimethylethyl)-3-methylthio-1,2,4-triazin-5(4H)-on zur Unkrautbekämpfung in Sojabohnen, in Frage.

Auch Mischungen mit N,N-Dimethyl-N'-(3-trifluormethylphenyl)-harnstoff; N,N-Dimethyl-N'-(3-chlor-4-methylphenyl)-harnstoff; N,N-Dimethyl-N'-(4-isopropylphenyl)-harnstoff; 2,4-Dichlorphenoxyessigsäure; 10 2,4-Dichlorphenoxypropionsäure; (2-Methyl-4-chlorphenoxy)-essigsäure; (4-Chlor-2-methyl-phenoxy)-propionsäure; 2-[4-(3,5-Dichlorpyrid-2-yloxy)-phenoxy]-propionsäure-(2-benzyloxy-ethylester), -(trimethylsilylme- 15 thylester) oder -(2,2-diethoxyethylester); Methyl-5-(2,4-dichlorphenoxy)-2-nitrobenzoat; 3,5-Diod-4-hydroxybenzonitril; 2-Chlor-N-[(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)-amino]-carbonyl-benzolsulfonamid, 4-Ethylamino-2-t-butylamino-6-methylthio-s-triazin; 20 N-Methyl-2-(benzthiazol-2-yloxy)-acetamid; N-(1-Ethylpropyl)-3,4-dimethyl-2,6-dinitroanilin; Chloressigsäure-N-(methoxymethyl)-2,6-diethylanilid; 2-Ethyl-6-methyl-N-(1-methyl-2-methoxyethyl)-chloracetanilid; 2,6-Dinitro-4-trifluormethyl-N,N-dipropylanilin; 2-[4-[[3- 25 Chlor-5-(trifluormethyl)-2-pyridinyl]-oxy]-phenoxy]-propansäureethylester oder N,N-Diisopropyl-(2,3,3-trichlorallyl)-thiocarbamat sowie weiteren Triazinonen, sind möglich. Einige Mischungen zeigen überraschen- 30 derweise auch synergistische Wirkung.

30

Auch Mischungen mit anderen bekannten Wirkstoffen, wie Fungiziden, Insektiziden, Akariziden, Nematiziden, Schutzstoffen gegen Vogelfraß, Pflanzennährstoffen und Bodenstrukturverbesserungsmitteln sind möglich.

35

108  
- 13 -

07.05.57  
3520330

5 Die Wirkstoffe können als solche, in Form ihrer Formu-  
lierungen oder den daraus durch weiteres Verdünnen be-  
reiteten Anwendungsformen, wie gebrauchsfertige Lösun-  
gen, Suspensionen, Emulsionen, Pulver, Pasten und Gra-  
nulate angewandt werden. Die Anwendung geschieht in  
10 üblicher Weise, z.B. durch Gießen, Spritzen, Sprühen,  
Streuen.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können sowohl vor als  
auch nach dem Auflaufen der Pflanzen appliziert werden.  
15

Sie können auch vor der Saat in den Boden eingearbeitet  
werden.

Die angewandte Wirkstoffmenge kann in einem größeren  
20 Bereich schwanken. Sie hängt im wesentlichen von der Art  
des gewünschten Effektes ab. Im allgemeinen liegen die  
Aufwandmengen zwischen 0,01 und 10 kg Wirkstoff pro Hek-  
tar Bodenfläche, vorzugsweise zwischen 0,05 und 5 kg pro  
ha.

25

Die Herstellung und die Verwendung der erfindungsgemäßen  
Wirkstoffe geht aus den nachfolgenden Beispielen hervor.

30

35

109  
- 74 -

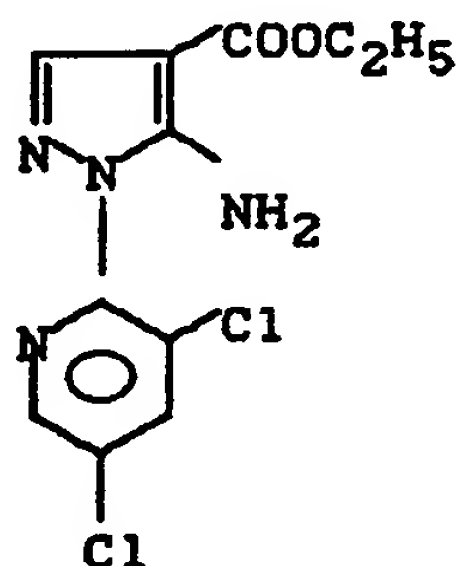
07.04.55  
3520330

5 Herstellungsbeispiele:

Beispiel 1:

10

15



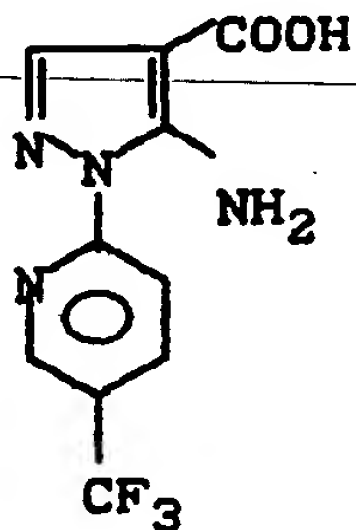
(Verfahren a)

- 20 16,9 g (0,1 Mol) Ethoxymethylencyanessigsäureethylester  
und 17,8g (0,1 Mol) 3,5-Dichlor-pyrid-2-ylhydrazin in  
150 ml Ethoxyethanol werden 5 Stunden bei 80°C und danach  
weitere 2 Stunden bei 120°C gerührt. Zur Aufarbeitung  
entfernt man das Lösungsmittel im Vakuum. Man erhält  
25 29,6 g (98 % der Theorie) an 5-Amino-1-(3,5-dichlor-py-  
rid- 2-yl)-4-ethoxycarbonyl-pyrazol vom Schmelzpunkt 98-  
101°C.

Beispiel 2:

30

35



ORIGINAL INSPECTED

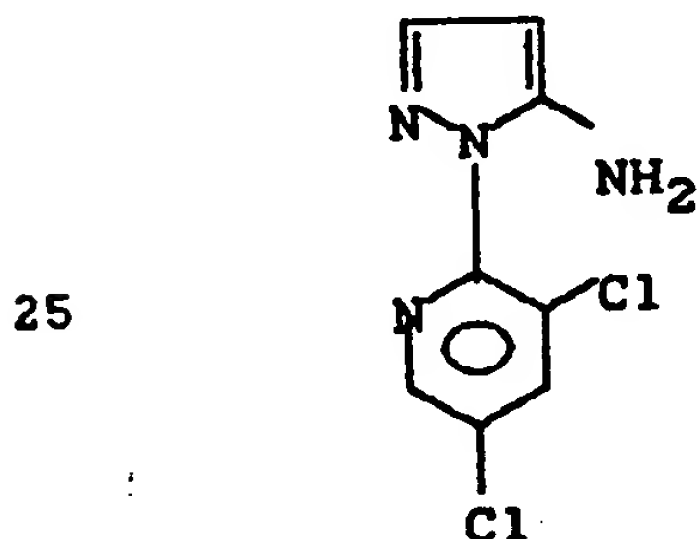
110

3520330

5 (Verfahren b)

18 g (0,06 Mol) 5-Amino-1-(5-trifluormethyl-pyrid-2-yl)-  
4-ethoxycarbonyl-pyrazol in 100 ml 50-%iger wässriger  
Ethanollösung werden mit 10 ml 45-%iger wässriger  
Natriumhydroxidlösung versetzt und 4 Stunden bei 80°C  
10 gerührt. Zur Aufarbeitung entfernt man das Lösungsmittel  
im Vakuum, nimmt den Rückstand in 50 ml Wasser auf und  
rührt die Mischung in eine Lösung aus 20 ml konzen-  
trierter Salzsäure und 50 ml Wasser ein. Der Nieder-  
schlag wird abgesaugt, mit wenig verdünnter Salzsäure  
15 gewaschen und im Vakuum bei 50°C getrocknet. Man erhält  
15,4g (94,4 % der Theorie) an 5-Amino-1-(5-trifluormeth-  
yl-pyrid-2-yl)-pyrazol-4-carbonsäure vom Schmelzpunkt  
196°C (Zers.).

20 Beispiel 3:

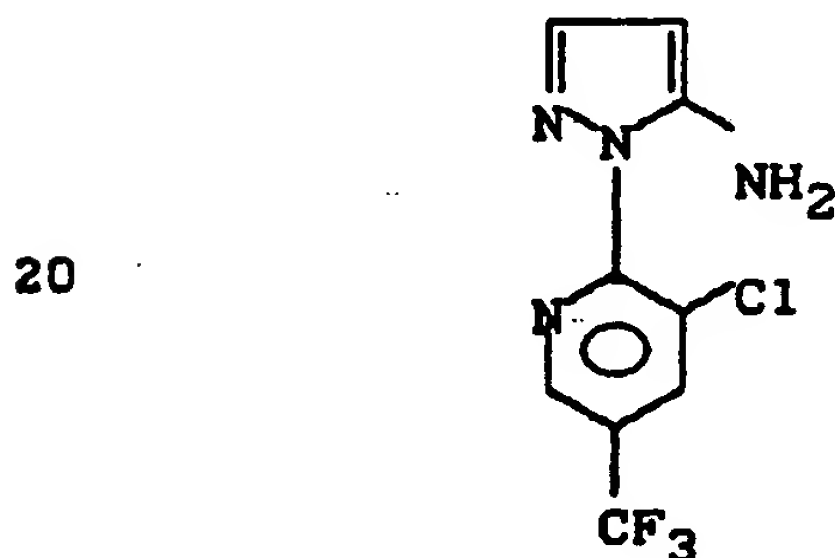


30 (Verfahren c)

16,5g (0,06 Mol) 5-Amino-1-(3,5-dichloropyrid-2-yl)-pyr-  
azol-4-carbonsäure werden in einem Gemisch aus 150 ml  
Wasser, 75 ml konzentrierter Salzsäure und 20 ml Isopro-  
pan 1 langsam auf 80°C erhitzt und so lang bei dieser  
35 Temp ratur gerührt, bis die Gasentwicklung b endet ist.  
Di entstand ne klar Lösung wird zur Trockn ing -  
dampft, der Rückstand in Dichlormethan susp ndi rt,

5 die Suspension mit wässriger Natriumcarbonatlösung neu-  
tralisiert, die organische Phase abgetrennt und die wäs-  
srige Phase noch zweimal mit Dichlormethan extrahiert.  
Die vereinigten organischen Phasen werden über Natrium-  
sulfat getrocknet und im Vakuum vom Lösungsmittel be-  
10 freit. Man erhält 12,7g (92 % der Theorie) an 5-Amino-  
1-(3,5-dichlorpyrid-2-yl)-pyrazol als Öl.  $^1\text{H-NMR}$   
( $\text{CDCl}_3/\text{TMS}$  als innerer Standard):  $\delta=4.55$ ; 5.55; 7,43;  
7.88; 8.30 ppm.

15 Beispiel 4:



25 (Verfahren (b) und (c) als "Eintopfreaktion")  
10,5g (0,03 Mol) 5-Amino-1-(3-chlor-5-trifluormethyl-  
pyrid-2-yl)-4-ethoxycarbonyl-pyrazol in 100 ml wässriger  
48-%iger Bromwasserstoffsäure werden langsam auf 80°C  
erwärmt. Die heftige Gasentwicklung wird durch Zugabe  
30 von 5 ml Isopropanol gedämpft und die Reaktionsmischung  
langsam weiter auf 115°C bis 120°C erhitzt. Nach ca. 2  
Stunden ist die Gasentwicklung beendet. Man rührt weite-  
re 3 Stunden bei 115°C bis 120°C, entfernt die Bromwas-  
s rstoffsäure im Vakuum, nimmt den Rückstand in ca. 200  
35 ml Dichlormethan auf und neutralisiert mit wässrig r Na-  
triumhydrog ncarbonatlösung. Die organische Phase wird

112  
- 24 -

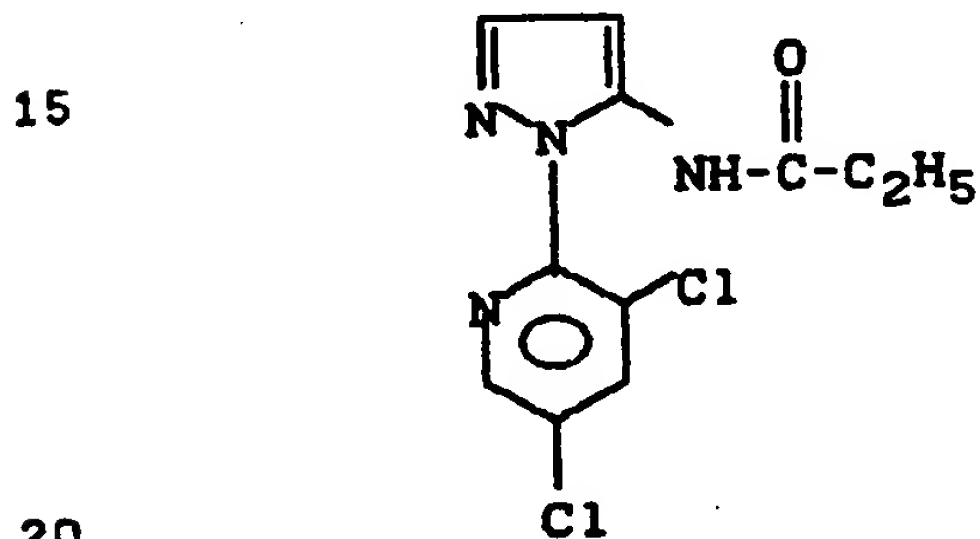
07.05.87  
3520330

5 abgetrennt und die wässrige Phase noch zweimal mit Dichlormethan extrahiert; die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet und im Vakuum vom Lösungsmittel befreit.

Man erhält 4,7 g (60 % der Theorie) an 5-Amino-1-(3-chlor-5-trifluormethyl-pyrid-2-yl)-pyrazol als Öl.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3/\text{TMS}$ ):  $\delta = 4.1-5.0$ ; 5.6; 7.5; 8.1-8.6 ppm.

Beispiel 5:



(Verfahren d)

11 g (0,048 Mol) 5-Amino-1-(3,5-dichlorpyrid-2-yl)-pyrazol in 80 ml Dichlormethan werden bei Raumtemperatur unter Rühren nacheinander tropfenweise mit 4,3 ml (0,053 Mol) Pyridin und 3,6 ml (0,051 Mol) Propionylchlorid versetzt. Nach beendeter Zugabe rührt man weitere 5 Stunden, verdünnt mit 70 ml Dichlormethan, wäscht nacheinander mit verdünnter Salzsäure, gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung und Natriumchloridlösung, trocknet über Magnesiumsulfat und entfernt das Lösungsmittel im Vakuum. Man erhält 12,5g (91,4 % der Theorie) an 5-Propionamido-1-(3,5-Dichlor-pyrid-2-yl)-pyrazol vom Schmelzpunkt 116-124°C.



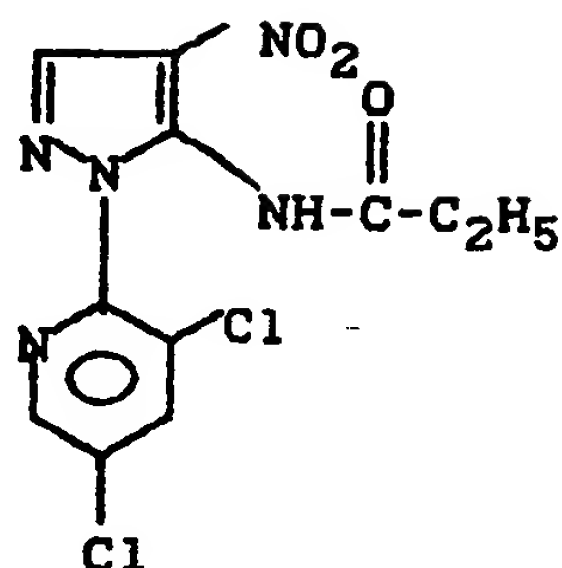
07-01-65

3520330

- 113

5 Beispiel 6:

10

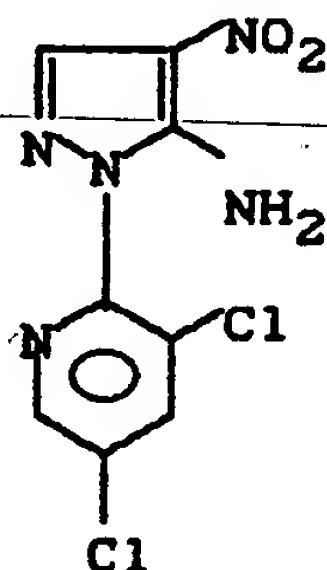


15 (Verfahren e)

9,0 g (0,032 Mol) 5-Propionamido-1-(3,5-dichlor-  
pyrid-2-yl)-pyrazol und 3,2 ml (0,035 Mol) Acetanhydrid  
in 35 ml Eisessig werden bei 10°C mit 1,5 ml (0,033 Mol)  
98-%iger Salpetersäure versetzt und 6 Stunden bei Raum-  
20 temperatur gerührt. Zur Aufarbeitung wird die Mischung  
im Vakuum eingeeengt, der Rückstand in 100 ml Dichlor-  
methan aufgenommen, mit Natriumhydrogencarbonatlösung  
neutralisiert, mit Kochsalzlösung gewaschen, über Magne-  
siumsulfat getrocknet und im Vakuum vom Lösungsmittel  
25 befreit. Man erhält 9,3g (89 % der Theorie) an 5-Pro-  
pionamido-1-(3,5-dichlorpyrid-2-yl)-4-nitro-pyrazol vom  
Schmelzpunkt 53°C-56°C.

30 Beispiel 7:

30



35

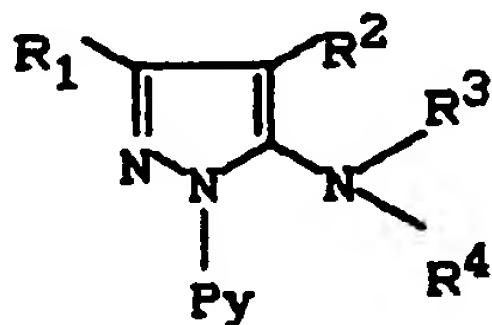
114  
- 19 -

3520330

5 (Verfahren f)

5 g (0,015 Mol) 5-Propionamido-1-(3,5-dichlorpyrid-  
2-yl)-4-nitro-pyrazol und 10 ml konzentrierte Salzsäure  
in 15 ml Ethanol werden 4 Stunden unter Rückfluß  
erhitzt, das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert, der  
10 Rückstand in 400 ml Dichlormethan aufgenommen, mit  
Natriumhydrogencarbonatlösung neutralisiert, mit Koch-  
salzlösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und  
im Vakuum vom Lösungsmittel befreit. Man erhält 3,8 g  
(92 % der Theorie) an 5-Amino-1-(3,5-dichlorpyrid-2-yl)-  
15 4-nitro-pyrazol vom Schmelzpunkt 194°C.

In entsprechender Weise und gemäß den allgemeinen Anga-  
ben zur Herstellung erhält man die folgenden 5-Amino-1-  
pyridyl-pyrazole der allgemeinen Formel (I):


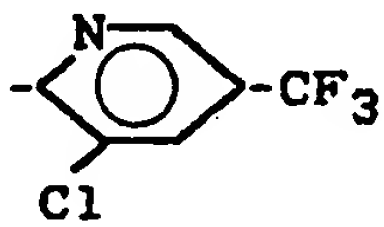
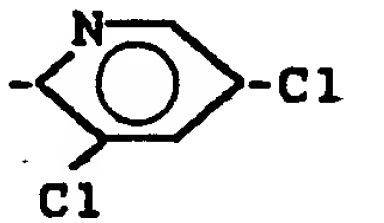

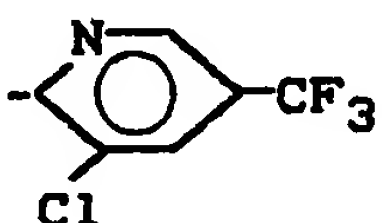

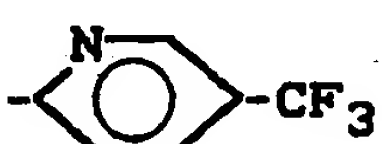
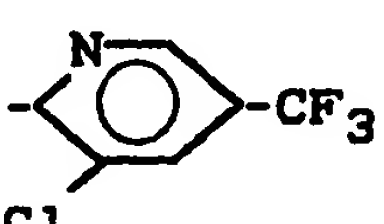


(I)

115  
- 88 -

3520330

Tabelle 2:

5						Py	physikal.
	Bsp. Nr.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>		Konstante
10	8	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O-CO-	H	H		Fp: 130-132°C
	9	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O-CO-	H	H		Fp: 104-110°C
	10	H	HOOC	H	H		Fp: 167°C (Zers.)
20	11	H	H	H	H		Fp: 77-79°C
	12	H	H	-CO-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H		Fp: 80-82°C
	13	H	H	-CO-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H		Fp: 110-114°C
30	14	H	NO <sub>2</sub>	-CO-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H		Fp: 128-130°C
	15	H	NO <sub>2</sub>	-CO-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H		Fp: 114-118°C


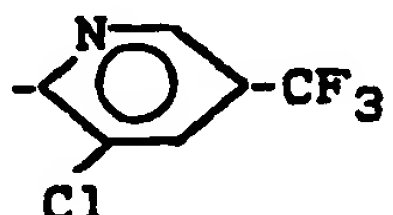
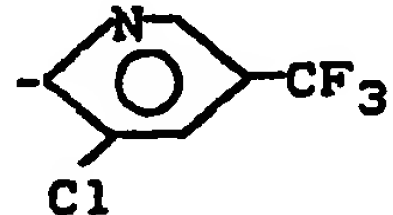
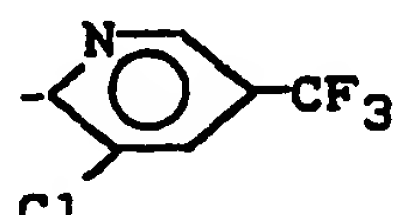
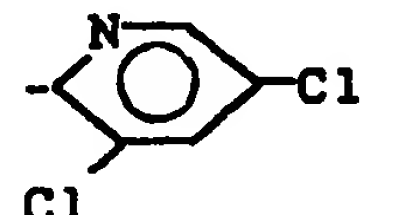
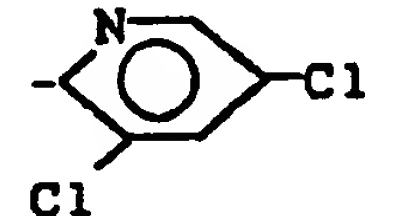
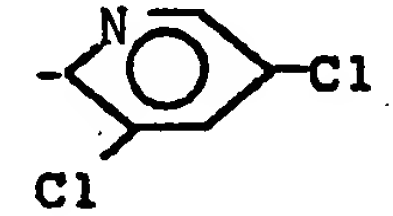
Le A 23 743

116  
- 81 -

3520330

Tabelle 2 (Fortsetzung)

5

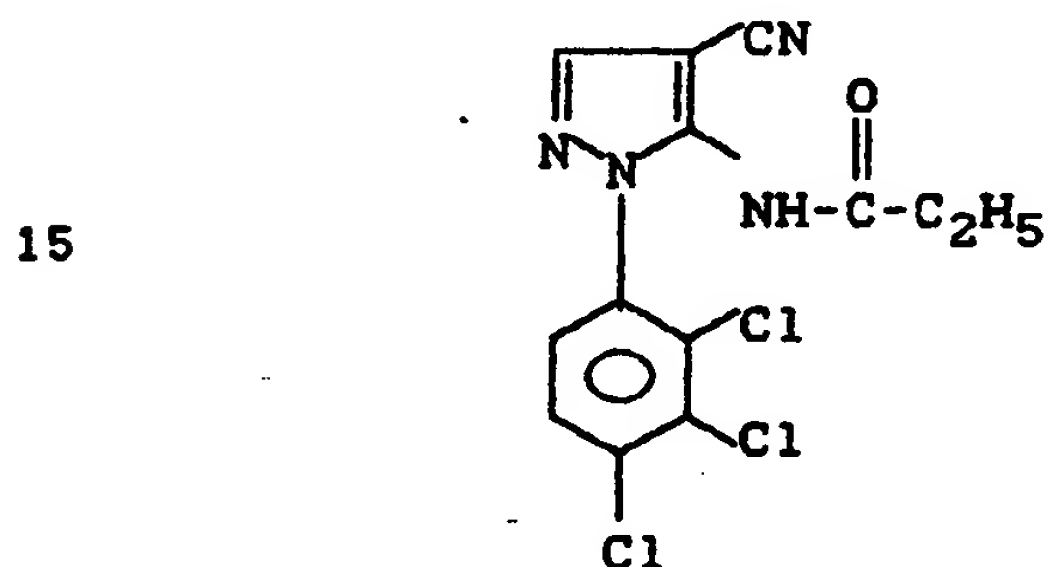
Bsp.		R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	Py	physikal. Konstante
Nr.							
10	16	H	NO <sub>2</sub>	H	H		Fp: 114°C
	17	H	NO <sub>2</sub>	H	H		Fp: 79-84°C
15							
	18	H	H	-CO-CHCl <sub>2</sub>	H		Fp: 79-84°C
20							
	19	H	NO <sub>2</sub>	-CO-CHCl <sub>2</sub>	H		Fp: 127-132°C
25	20	H	H	-CO-CHCl <sub>2</sub>	H		Fp: 106°C
	21	H	NO <sub>2</sub>	-CO-CHCl <sub>2</sub>	H		Fp: 112°C
30							
	22	H	H	-SO <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	H		Fp: 52-54°C
35							

1/17  
- 82 -

3520330

5 Anwendungsbeispiele

In den folgenden Anwendungsbeispielen wurde die nach-  
stehend aufgeführte Verbindung als Vergleichssubstanz  
eingesetzt:



20

4-Cyano-5-propionamido-1-(2,3,4-trichlorophenyl)-  
pyrazol

(bekannt aus DE-OS 32 26 513)

25

30

35

5 Beispiel A

Pre-emergence-Test / Gewächshaus

Lösungsmittel: 5 Gewichtsteile Aceton

10 Emulgator: 1 Gewichtsteil Alkylarylpolglykolether

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel, gibt die angegebene Menge Emul-  
15 gator zu und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

Samen der Testpflanzen werden in normalen Boden ausgesät und nach 24 Stunden mit der Wirkstoffzubereitung begos-  
20 sen. Dabei hält man die Wassermenge pro Flächeneinheit zweckmäßigerweise konstant. Die Wirkstoffkonzentration in der Zubereitung spielt keine Rolle, entscheidend ist nur die Aufwandmenge des Wirkstoffs pro Flächeneinheit. Nach drei Wochen wird der Schädigungsgrad der Pflanzen  
25 boniert in % Schädigung im Vergleich zur Entwicklung der unbehandelten Kontrolle. Es bedeuten:

0 % = keine Wirkung (wie unbehandelte Kontrolle)

100 % = totale Vernichtung

30

Eine deutliche Überlegenheit in der Nutzpflanzenselektivität gegenüber dem Stand der Technik zeigt in diesem Test z.B. die Verbindung gemäß dem Herstellungsbeispiel:  
7.

35

119

- 84 -

5

Beispiel B

Post-emergence-Test / Gewächshaus

- 10 Lösungsmittel: 5 Gewichtsteile Aceton  
Emulgator: 1 Gewichtsteil Alkylarylpolglykoether

15 Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel, gibt die angegebene Menge Emulgator zu und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

20 Mit der Wirkstoffzubereitung spritzt man Testpflanzen, welche eine Höhe von 5 - 15 cm haben so, daß die jeweils gewünschten Wirkstoffmengen pro Flächeneinheit ausgebracht werden. Die Konzentration der Spritzbrühe wird so gewählt, daß in 2000 l Wasser/ha die jeweils  
25 gewünschten Wirkstoffmengen ausgebracht werden. Nach drei Wochen wird der Schädigungsgrad der Pflanzen bonitiert in % Schädigung im Vergleich zur Entwicklung der unbehandelten Kontrolle. Es bedeuten:

- 30 0 % = keine Wirkung (wie unbehandelte Kontrolle)  
100 % = totale Vernichtung

35 Eine deutliche Überlegenheit in der Wirksamkeit sowie in der Nutzpflanzenselektivität gegenüber dem Stand der Technik zeigt in diesem Test z.B. die Verbindung gemäß dem Herstellungsbispiel 7.

THIS PAGE BLANK (uspio)